

ZUR DRUCKABHÄNGIGKEIT VON ELEKTRODEN-
PROZESSEN: DAS VOLUMENPROFIL DER DURCH-
TRITTSREAKTION AN DER ZINKAMALGAM-
ELEKTRODE IN WASSER, ACETON UND ETHANOL
SOWIE IHREN BINÄREN MISCHUNGEN

von

Robert Junginger

aus

Heidenheim - Schnaltheim

1977

1977 M 148



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548225_0018

ZUR DRUCKABHÄNGIGKEIT VON ELEKTRODEN-
PROZESSEN: DAS VOLUMENPROFIL DER DURCH-
TRITTSREAKTION AN DER ZINKAMALGAM-
ELEKTRODE IN WASSER, ACETON UND ETHANOL
SOWIE IHREN BINÄREN MISCHUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Robert Junginger

aus

Heidenheim - Schnaitheim

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.1977

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. H. Göhr

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Diese Arbeit wurde in der Abteilung Elektrochemie des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg zwischen April 1973 und Dezember 1976 angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Göhr für die Themenstellung sowie für seine Unterstützung bei der Klärung grundlegender theoretischer Fragen.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch meinen Kollegen im Institut, die mir bei apparativen und experimentellen Problemen geholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Meßmethode	3
3.	Experimentelles	5
3.1	Hochdruckanlage	5
3.2	Meßeinsatz	8
3.3	Zelle für Messungen unter Normaldruck	12
3.4	Impedanzspektrometer	13
3.5	Auswertung der Impedanzspektren	15
3.6	Elektronische Schaltung zur Bestimmung hoher Resistenzen	16
3.7	Dichtemessungen	17
3.8	Chemikalien	18
4.	Theorie	20
4.1	Impedanzspektren	20
4.2	Zur Impedanztheorie des Konsekutivdurch- tritts	23
4.3	Impedanzverfahren zur Bestimmung des Durchtrittsfaktors	28
4.4	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Elektrodenkinetik	31
4.4.1	Vorbemerkung	31
4.4.2	Methodisches zur Interpretation von Druck- und Temperaturkoeffizienten der Reaktions- raten	31
4.4.3	Theorie des Übergangszustands für eine einstufige Durchtrittsreaktion	33
4.4.4	Theorie der Druckabhängigkeit	36
4.4.5	Theorie der Temperaturabhängigkeit	38

4.5	Zur Bestimmung partieller Molvolumina von Einzelionen	40
5.	Meßergebnisse und Interpretation	43
5.1	Meßbedingungen	43
5.2	System Wasser/Aceton	43
5.2.1	Partielle Molvolumina der Salze	43
5.2.2	Ionenassoziation	49
5.2.3	Die kinetischen Parameter R_L , C_D , W	51
5.2.4	Durchtrittswiderstand	53
5.2.5	Druckabhängigkeit der Austauschstromdichte	55
5.2.6	Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte	63
5.2.7	Profile der freien Standardenthalpie	65
5.2.8	Zusammenfassung	66
5.3	System Wasser/Ethanol	67
5.3.1	Partielle Molvolumina der Salze	67
5.3.2	Die kinetischen Parameter R_L , C_D , W	69
5.3.3	Durchtrittswiderstand	71
5.3.4	Zusammenfassung	76
5.4	System Aceton/Ethanol	77
5.4.1	Partielle Molvolumina der Salze	77
5.4.2	Die kinetischen Parameter R_L , C_D , W	82
5.4.3	Durchtrittswiderstand	84
5.5	Vergleich der Verhältnisse in den verschiedenen Systemen	92
6.	Einstufige Durchtrittsreaktion oder Konsekutivmechanismus	93
7.	Ausblick	97
8.	Zusammenfassung	98
9.	Literaturverzeichnis	101
10.	Liste der verwendeten Symbole	105

1. Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit sind kinetische Untersuchungen an der Zinkamalgamelektrode, über deren dynamisches Verhalten trotz umfangreicher Arbeiten verschiedener Autoren keine umfassende Klarheit besteht.

Das Hauptaugenmerk der meisten Untersuchungen gilt der Frage des Konsekutivmechanismus. So untersuchte Sluyters mit verschiedenen Mitarbeitern /1a-q/ Wechselstrompolarogramme an der tropfenden und an der strömenden Zinkamalgamelektrode. In der Ortskurvendarstellung der Admittanz ergaben sich zwei Peaks, die die Autoren zunächst den zwei Teilschritten einer Folgereaktion zuschrieben. Eine genauere Untersuchung zeigte aber die Möglichkeit, daß die vorgelagerte Diffusionshemmung in bestimmten Fällen ebenfalls zwei Peaks erzeugen kann, wie sich an der $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Elektrode bestätigen ließ.

Hush und Blackledge /2,3/ bestimmten 1963 die Abhängigkeit des Durchtrittsfaktors von der Leitsalzkonzentration und der Überspannung. Bei kleiner Ionenstärke geht er gegen 0,5, während er bei hohen anodischen Überspannungen sogar auf 0,3 abfällt. Zwar sind diese Beobachtungen mit einem stärker gehemmten $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ -Durchtritt vereinbar, jedoch kommen auch andere Gründe in Frage, wie z.B. spezifische Anionenadsorption bei hoher anodischer Überspannung.

Eine norwegische Arbeitsgruppe interpretierte den Verlauf von Strom-Spannungskurven als Hinweis auf einen Zweistufenmechanismus /4/, ohne daß die Schlüsse zwingend wären.

Salié /5/ untersuchte Durchtrittsfaktor und Gleichrichtereffekt als Funktion der Konzentration der aktiven Species und deutete eine Stufe in den Kurven als Indiz für einen Konsekutivmechanismus. Ein Beweis ist es offenbar nicht.

Die neuesten Arbeiten in dieser Richtung stammen wieder

von Sluyters /1r/ sowie von Collier /6/. Im wesentlichen untersuchen sie Tafel-Diagramme unter verschiedenen Bedingungen und geben stark leitsalzabhängige Geschwindigkeitskonstanten für die beiden vermeintlichen Teilschritte an. Die Zerlegung der stationären Strom-Spannungskurven in zwei Geraden erscheint reichlich willkürlich. Letztendlich zeigt sie nur, daß der konsekutivmechanismus nicht ausgeschlossen ist.

Da die kathodische Durchtrittsreaktion mit dem Abbau der Solvathülle einhergeht, sollte die Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittelzusammensetzung verfeinerte Rückschlüsse auf die Vorgänge an der Phasengrenze erlauben. Jaenicke und Schweitzer /7,8/ bestimmten die Austauschstromdichte in verschiedenen binären Lösungsmitteln. Sie beobachteten ein Minimum, wenn die Polarität der beiden Komponenten deutlich verschieden war, und führten es auf selektive Zinkionensolvatation einerseits und bevorzugte Adsorption des anderen Lösungsmittels an der Elektrode andererseits zurück.

Gerischer und Miles /9/ bestimmten den Einfluß der Leitsalzkonzentration in Propanol auf Austauschstromdichte und reversibles Potential und schlossen auf geschwindigkeitsbestimmenden Durchtritt der als Ionenpaare vorliegenden Zinkionen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die kinetischen Eigenschaften der Zinkamalgamelektrode in Wasser, Aceton, Ethanol und binären Mischungen dieser Lösungsmittel untersucht. Gegenüber den bisher bekannt gewordenen Arbeiten wird erstmals in Systemen mit nichtwäßriger Komponente der hydrostatische Druck variiert*, sodaß Aussagen über das partielle Molvolumen des Übergangszustands und damit ein genauerer Einblick in seine Struktur möglich werden.

* Hills /10/ hat den Druck an der Zinkamalgamelektrode in wäßrigem Medium variiert.

2. Meßmethode

Die kinetischen Parameter wurden mit einer im Institut entwickelten Apparatur ermittelt, die gestattet, gleichzeitig den Logarithmus der Wechselstromimpedanz und den Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung als Funktion der Frequenz zwischen 10 Hz und 100 kHz zu registrieren. Dieses Verfahren trat an die Stelle einer früher angewandten zeitintensiven Ellipsenmethode, bei der in der Auswertung eine große Anzahl diskreter Momentaufnahmen vermessen werden mußte, von denen jede eine rechtwinklige Überlagerung sinusförmiger Funktionen der Spannung und des Stroms darstellte.

Die mit der neuen Anlage erhaltenen Impedanzspektren wurden auf einem Tischrechner Wang 2200 mit Hilfe eines Rechenprogramms simuliert, welches die Ersatzschaltbilder, die das dynamische Verhalten einer Elektrode beschreiben, in Impedanzspektren übersetzt, deren Maßstab dem der gemessenen Spektren entspricht. Die Parameter der einzelnen Schaltelemente wurden jeweils bis zur Deckungsgleichheit des Spektrums mit dem gemessenen variiert. Auf diese Weise konnte eine Auswertegenauigkeit von 2% für die Widerstände und ca. 10% für die Doppelschichtkapazitäten und Diffusionsimpedanzen erreicht werden. Genauere Bestimmungen des Durchtrittswiderstands scheinen bisher, jedenfalls an der Zink-amalgamelektrode in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, nicht vorzuliegen. Allerdings ist die erreichte Präzision unabdingbar, sollte doch die Druckabhängigkeit der Parameter, die auf 1000 bar in manchen Fällen nur wenige Prozente ausmacht, noch zufriedenstellend ermittelt werden.

Sämtliche Messungen wurden am Gleichgewichtspotential vorgenommen, um die Konzentrationen an der Oberfläche konstant zu halten. Der so ermittelte Durchtrittswiderstand läßt sich einfach in die Austauschstromdichte umrechnen, deren Druckabhängigkeit dann das Aktivierungsvolumen liefert. Diese Größe erlaubt allerdings noch keine Aussage über die Volumenverhältnisse im Übergangszustand, da sie nicht auf das partielle Molvolumen der Reaktanden bezogen ist.

Während das partielle Molvolumen von Zink im Amalgam leicht aus Dichteangaben in der einschlägigen Literatur berechnet werden kann und das des Elektronengases mit einem quantenstatistischen Ansatz zur Druckabhängigkeit der Fermienergie abschätzbar ist, liegen für Zinkionen in organischen Lösungsmitteln weder experimentelle noch theoretische Daten vor. Deshalb wurde das partielle Molvolumen von Zinkchlorat(VII) in den verschiedenen Systemen durch Dichtemessungen bestimmt. Die Beiträge von Anion und Kation ließen sich unter Berücksichtigung außerthermodynamischer Erkenntnisse abschätzen.

Das so erhaltene Volumenprofil der Reaktion ist Gegenstand der mechanistischen Interpretation des Elektrodenprozesses.

3. Experimentelles

Die verwendete Apparatur setzt sich zusammen aus der Hochdruckanlage, dem Meßeinsatz und dem Impedanzspektrometer. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit wurden außerhalb des Autoklaven und in einer anderen Zelle ausgeführt. Für Elektroden mit Impedanzen über 500 Ohm wurde auf der Basis eines Tiefpaßfilters eine elektronische Schaltung entwickelt, die in der Anfangsphase, als das Impedanzspektrometer noch nicht fertiggestellt war, bereits einen erheblichen Teil der im folgenden wiedergegebenen Ergebnisse lieferte.

3.1 Hochdruckanlage

Die Hochdruckanlage besteht aus Pumpe, Druckübersetzer und thermostatierbarem Autoklav (Abb. 1). Als druckübertragendes Medium dient Hochdrucköl des Typs Tellus 15 der Firma Shell. Mit der Handpumpe läßt sich stufenlos ein Vordruck bis zu 625 bar erzeugen, der von dem im Institut gebauten Druckübersetzer um den Faktor 32,4 verstärkt wird. Allerdings ist der Hochdruckteil nur für Enddrucke bis 10 kbar ausgelegt. Durch ein Ventil kann der Arbeitsdruck längere Zeit im Autoklaven aufrechterhalten werden.

Abb. 2 zeigt einen Längsschnitt durch den Autoklaven. Der Innenraum ist 203,2 mm lang und hat einen Durchmesser von 25,4 mm. Der Verschlußkonus wird von unten eingeschraubt. Er ist mit zwei isolierten elektrischen Durchführungen versehen, die Messungen an einer Dreielektrodenzelle ermöglichen, wenn eine der Elektroden über die Masse mit den Meßgeräten verbunden wird.

Die zylindrische Außenfläche des Autoklaven ist mit einem Thermostatierring umgeben, der an einen Thermostaten Haake FK2 angeschlossen ist. Er wird benötigt, um die Arbeitstemperatur konstant bei 20 °C halten zu können,

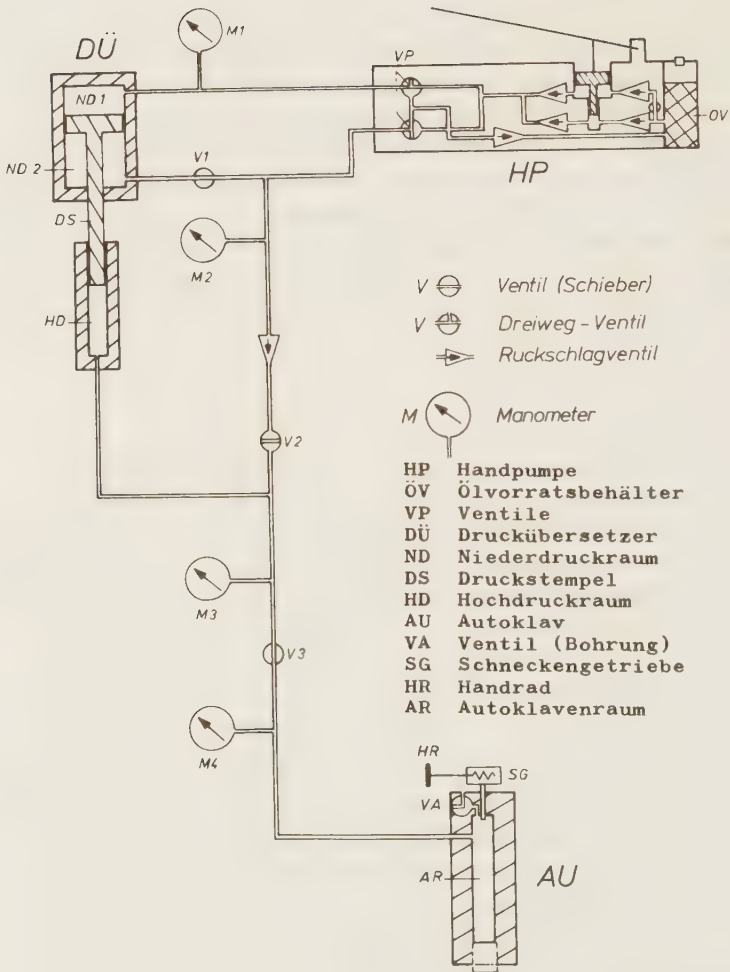
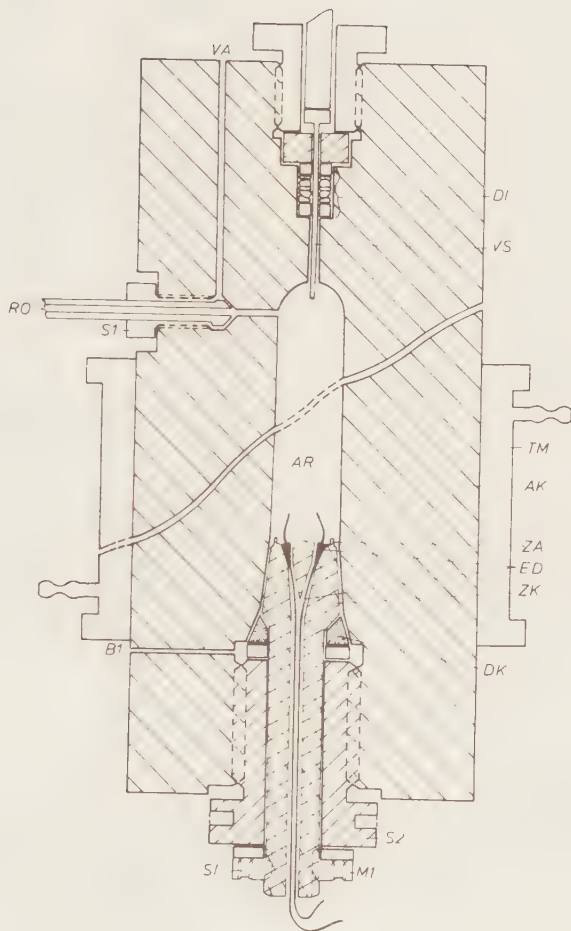


Abb. 1: Hochdruckanlage



AR Autoklavenraum	ZK Zentralkonus
AK Autoklavenkörper	ZA Zapfen
RO Rohrleitung	DK Dichtungskonus
S Schraube	ED elektrische
VA Ventil (Bohrung)	Durchführungen
VS verschiebbare	M Mutter
Spindel (Ventil)	SI Imbusschrauben
DI Dichtungen	TM Thermostatier-
B Bohrung	mantel

Abb. 2: Längsschnitt durch den Autoklaven

da die üblichen Schwankungen der Raumtemperatur eine untragbare Meßunsicherheit bewirken.

Von oben führt eine axial bewegliche Ventilspindel in den Innenraum des Autoklaven. Sie kann über ein Schneckengetriebe der Untersetzung 20:1 und eine damit verbundene Schraube im Ventilkopf um maximal 8 mm nach unten gedrückt werden. Die Ganghöhe bei einer Schraubenumdrehung beträgt 1,815 mm. Eine genaue Dosierung des Vorschubs, die zur Erzeugung von Amalgamtropfen definierter Größe erforderlich ist, wird durch ein an der Antriebsachse befestigtes Handrad ermöglicht, dessen Drehskala in 100 Einheiten aufgeteilt ist.

Die Ventilspindel läßt sich bei zurückgedrehter Schraube mit Hilfe eines Metallstabs wieder in die Ausgangsstellung schieben.

Der gesamte Hochdruckteil der Anlage ist aus Sicherheitsgründen hinter einer 1,80 m hohen Mauer untergebracht. Sämtliche Bedienungsgriffe befinden sich auf der Vorderseite und die Instrumente sind von vorne einzusehen, so daß der ganze Meßvorgang außerhalb der Gefahrenzone abgewickelt werden kann.

3.2 Meßeinsatz

Der Meßeinsatz besteht aus der Meßzelle mit abnehmbarer Tropfkapillare (Glasteile in Abb. 3), die einen als Arbeitselektrode fungierenden Amalgamtropfen hält, und dem Amalgam-Vorratsgefäß (Abb. 4), mit dessen Kolben die Tropfen erzeugt werden.

Das Druckausgleichsprinzip wurde gegenüber früheren Messungen /11/ völlig verändert. An die Stelle eines nur in eine Richtung beweglichen Kolben-Zylinder-Systems tritt das Prinzip der kommunizierenden Gegenelektrode: Die Auslaufkanüle der Meßzelle taucht in ein mit Amalgam gefüll-

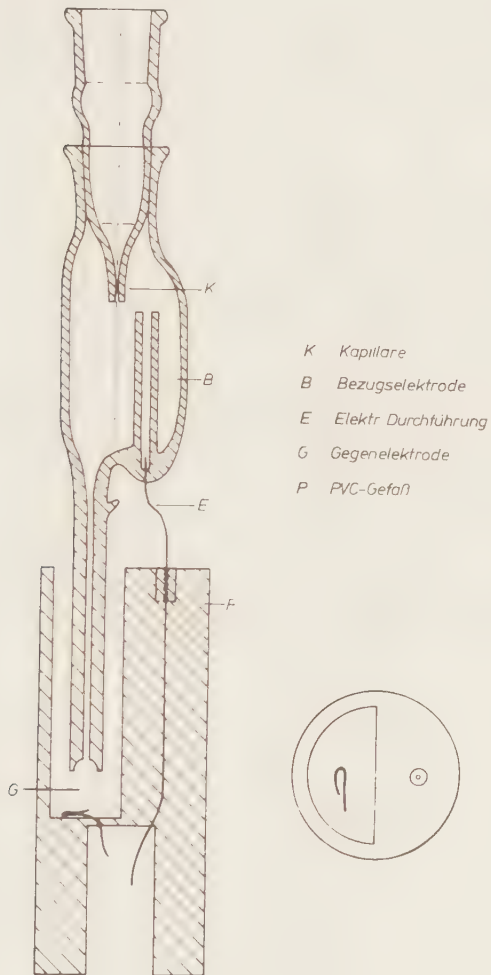


Abb. 3: Meßzelle (Glasteile u. PVC-Gefäß)

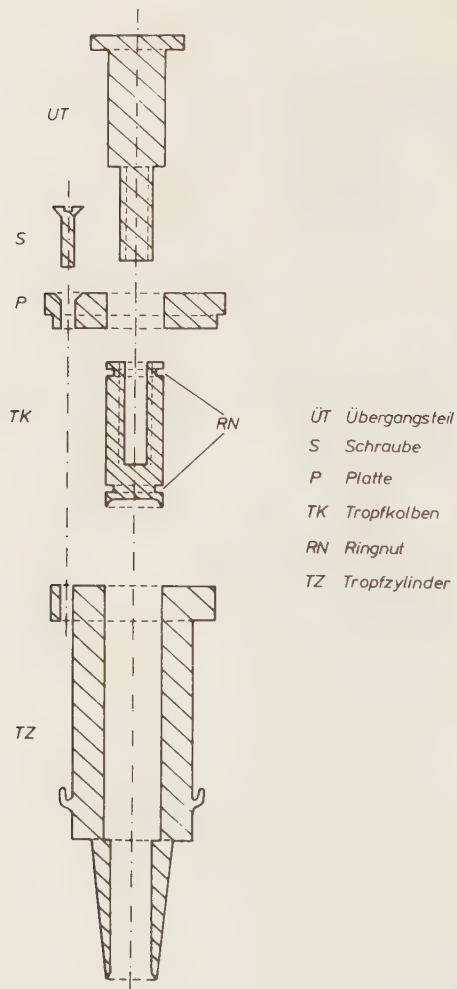


Abb. 4: Vorrichtung zur Tropfenerzeugung

tes PVC-Gefäß, sodaß bei Druckänderungen lediglich das Volumen des im Zellinneren befindlichen Amalgams, das die Gegenelektrode bildet, verändert wird. Dieses Verfahren funktioniert im Gegensatz zum vorherigen wegen des viel kleineren Reibungswiderstands zwischen Amalgam und Glas ohne Störung.

Die Tropfen an der Kapillarenspitze bilden sich, wenn die Ventilspindel den Tropfkolben herabdrückt. Dabei entweicht die entsprechende Amalgammenge der Gegenelektrode über die Auslaufkanüle.

Die drei Elektroden in der Zelle sind gleichartige Amalgamoberflächen in derselben Lösung. Dies hat den Vorteil, daß im Ruhezustand keine Potentialdifferenz existiert. Die Bezugselektrode ist über eine Platineinschmelzung in der Glaswand und eine elektrische Durchführung im PVC-Block mit einer Durchführung des Autoklavenschließkonus verbunden, während das Amalgam der Gegenelektrode am Boden des PVC-Gefäßes von einem Anschluß kontaktiert wird, der an die zweite Durchführung im Konus angeschlossen ist. Die Versuchselektrode liegt, wie erwähnt, an der Autoklavenmasse.

Das Füllen von Meßzelle einerseits und Amalgamvorratsteil mit Kapillare andererseits erfolgt getrennt.

Die Auslaufkanüle der Zelle wird mit einer Stahlkugel und Feder verschlossen. Die Zelle wird in ein vertikal angebrachtes und mit Stickstoff gefülltes Glasrohr von 8 cm Durchmesser eingehängt, mit Hilfe eines spitz ausgezogenen Glasröhrchens gründlich mit Inertgas gespült, gefüllt mit Amalgam und Lösung und mit einem Stopfen verschlossen. Danach füllt man das mit einem Schliffrohr nach unten abgeschlossene Vorratsgefäß samt Kapillare mit Amalgam, setzt den Tropfkolben ein und beseitigt durch mehrfaches Drehen um eine horizontale Achse alle Lufteinschlüsse.

Man entfernt Schliffrohr und Stopfen unter Stickstoffatmosphäre und setzt beide Teile zusammen. Dann nimmt man die Kugel von der Kanüle und steckt die ganze Anordnung so in eine Halterung auf dem Schließkonus des Autoklaven, daß die Kanüle in das mit Amalgam gefüllte PVC-Gefäß eintaucht.

3.3 Zelle für Messungen unter Normaldruck

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird auf den Hochdruckteil, der eine große Wärmekapazität darstellt, verzichtet, um schneller thermostatisieren zu können. Damit ist man nicht mehr an die Dimensionen des Autoklavenraums gebunden und kann eine handlichere Anordnung konstruieren (Abb. 5).

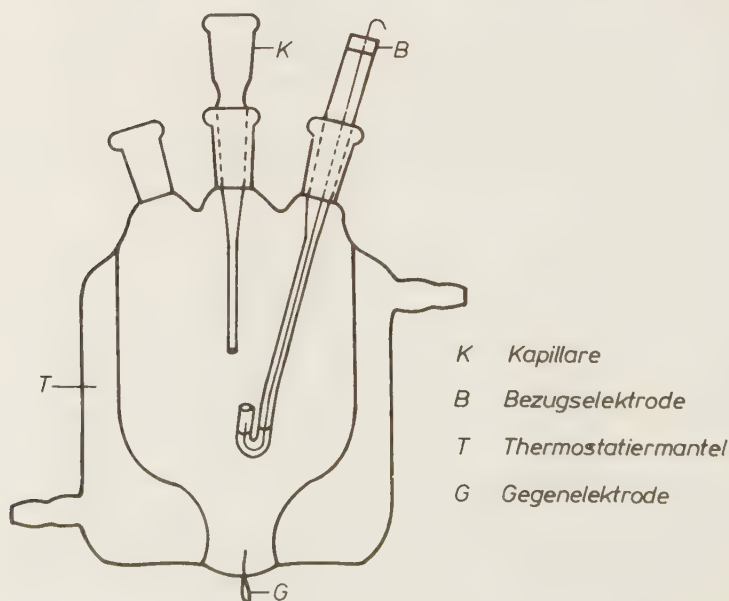


Abb. 5: Thermostatierbare Zelle für Messungen unter Normaldruck

Die Meßzelle hat ein Volumen von ca. 100 cm^3 . An der Oberseite befinden sich 5 Normschliffe, der mittlere für die als Versuchselektrodenträger fungierende Tropfkapillare, die vier seitlichen für Bezugselektroden, Gaseinleitungs- bzw. Absaugröhrchen.

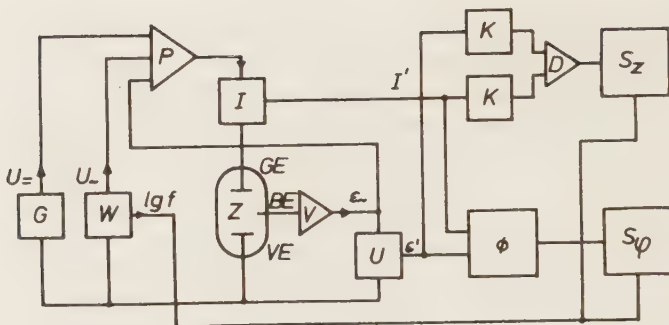
Im Boden ist eine Wanne eingearbeitet, die die Amalgamgegenelektrode aufnimmt. Der Kontakt erfolgt wie bei der Bezugselektrode über einen eingeschmolzenen Platindraht. Die Seitenwand ist in 1 cm Abstand mit einem Glasmantel umgeben, der die Thermostatierflüssigkeit enthält.

Der zugehörige Tropfapparat besteht ähnlich dem bei Hochdruckmessungen verwendeten aus einem Stahlzylinder, der das Amalgam aufnimmt, und einem Tropfkolben, der es herausdrückt. Am oberen Ende hat der Zylinder ein Außengewinde, mit dem er in einen Metallkasten, der zugleich als Faradaykäfig dient, eingeschraubt wird. Der Kolben wird über ein Getriebe bewegt, das mit einem Handrad an der Oberseite des Kastens zu bedienen ist. Ein Winkelmesser erlaubt die genaue Dosierung des Vorschubs und damit der Tropfengröße.

3.4 Impedanzspektrometer

Gegenüber früheren Arbeiten /11/ wurde das Prinzip der Impedanzmessung verändert. An die Stelle der Ellipsenmethode, die Impedanz und Phasenwinkel bei diskreten Frequenzen liefert und daher einen großen Auswertungsaufwand verlangt, tritt die automatische Aufzeichnung von Impedanz und Phasenwinkel als Funktion der Frequenz in doppelt bzw. einfach logarithmischer Darstellung. Die Vorteile dieser Methode werden in /12/ und /13/ erläutert.

Abb. 6 zeigt die elektronische Meßanordnung schematisch.



G Gleichspannungsquelle

W Wobbelgenerator

P Potentiostat

Z Meßzelle

VE Versuchselektrode

BE Bezugselektrode

GE Gegenelektrode

V Impedanzwandler

I Wechselstrommesser

U Wechselspannungsmesser

K Logarithmische Konverter

D Differenzverstärker

ø Phasenmesser

S Schreiber

Abb. 6: Blockschaltbild des Impedanzspektrometers

Von einem Funktionsgenerator (Philips PM 5164) wird eine gewobbelte Wechselspannung als Sollspannung über ein Potentiometer in einen Potentiostaten eingegeben. Dieser regelt den Zellstrom so ein, daß die Arbeitselektrode in jedem Augenblick gegen die Bezugselektrode das als Sollspannung vorgegebene Potential einstellt. Zur Messung des Wechselstroms wird an einem Präzisionswiderstand der Spannungsabfall abgegriffen. Strom- und Spannungssignal verwandelt eine im Institut entwickelte Apparatur /13,14/ in zwei andere Spannungssignale, die dem Logarithmus des Impedanzbetrags bzw. dem Phasenwinkelbetrag proportional sind. Beide laufen in die Y-Eingänge zweier Schreiber (Typ Houston Omnigraphic 2000), während die X-Eingänge direkt aus dem Generator mit einer dem Logarithmus der Frequenz proportionalen Spannung gespeist werden.

Mit Ausnahme des Sinusgenerators sind alle elektronischen Funktionselemente als Einschübe in einem normierten Aluminiumgehäuse untergebracht, sodaß nur kurze Leitungen benötigt werden. Die Gleichspannungskomponente des Elektrodenpotentials läßt sich von einem eingebauten Präzisionsspannungsgeber entnehmen.

Die Abhängigkeit der Meßgenauigkeit von der Wobbelgeschwindigkeit wird in /12/ diskutiert. Bei hinreichend langsamen Frequenzänderungen zeigen die Spektren keine Hysterese. Prinzipiell entstehen nur bei zu hohen Wobbelgeschwindigkeiten in frequenzabhängigen Bereichen Verfälschungen. Die in dieser Arbeit hauptsächlich interessierenden Parameter des Lösungs- und Durchtrittswiderstands bestimmt man jedoch an frequenzunabhängigen Stellen. Da lediglich die weniger bedeutsame Doppelschichtkapazität eine stark frequenzabhängige Impedanz zeigt, war es möglich, stets mit der vom Generator gegebenen Höchstgeschwindigkeit von einem Durchlauf pro 120 Sekunden zu wobbeln, um Langzeiteffekte durch Korrosion oder Wachsen des Amalgamtropfens zu umgehen.

Ebenfalls in /12/ wird die Auswirkung der Nichtlinearität der Strom-Spannungskurve auf den relativen Fehler des Impedanzbetrags untersucht. Er liegt systematisch um ein Prozent für den Durchtritt und steht gegenüber anderen Einflüssen (Tropfenwachstum, Potentialschwankungen im Bereich 10 bis 100 Mikrovolt) im Hintergrund.

3.5 Auswertung der Impedanzspektren

Simulierte Impedanzspektren ergeben sich aus der Kombination verschiedener elektrischer Schaltelemente, deren jedes das dynamische Verhalten eines Teilvorgangs der Elektrodenreaktion beschreibt. Die Frequenzabhängigkeit von Impedanz und Phasenwinkel der wichtigsten Vorgänge ist bekannt und ihr Einfluß auf den Verlauf der Spektro-

gramme in /13/ diskutiert.

Auf Grund dieser Erfahrung war leicht zu erkennen, daß sämtliche im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Spektren das Resultat der Kombination von maximal vier Elementen darstellen. Es sind dies Durchtrittswiderstand R_D , Doppelschichtkapazität C_D , Diffusionsimpedanz W und Elektrolitwiderstand R_L .

Die quantitative Bestimmung dieser Netzwerkglieder erfolgte mit Hilfe eines sehr flexiblen Rechenprogramms /12,13/ auf einem Tischrechner Wang 2200 mit Plotter Wang 602 durch digitale Simulation der experimentellen Spektren. Dabei sind die Parameterwerte solange zu variieren, bis sich die ausgedruckten Spektren mit den Meßkurven decken. Das Resultat ist, zumindest bei den vorliegenden einfachen Verhältnissen, eindeutig. Für eventuell nicht erfaßte Parameter lassen sich Ausschlußgrenzen angeben.

3.6 Elektronische Schaltung zur Bestimmung hoher Resistenzen

Wie bereits aus früheren Arbeiten bekannt /7,8,9/, durchläuft der Durchtrittswiderstand in manchen binären Lösungsmitteln ein hohes Maximum, welches in der Geometrie der verwendeten Amalgamelektrode einem Impedanzwert von mehr als 1 kOhm gleichkommt. Der zugehörige kleine Durchtrittsstrom war im Oszillogramm so stark durch Rauschen überlagert, daß er nicht mehr erfaßt werden konnte. Daher wurde vor der Fertigstellung der unter 3.4 beschriebenen Apparatur eine einfache Schaltung zur Messung der Wechselstromamplitude entwickelt, die diese Schwierigkeit überwindet (Abb. 7).

Es handelt sich im wesentlichen um ein Tiefpaßfilter mit vorgeschaltetem Differenzverstärker. Das Gerät entfernt alle Frequenzen, die deutlich über 10 Hz liegen, während Spannungen um oder unter 10 Hz mit einem konstanten Ver-

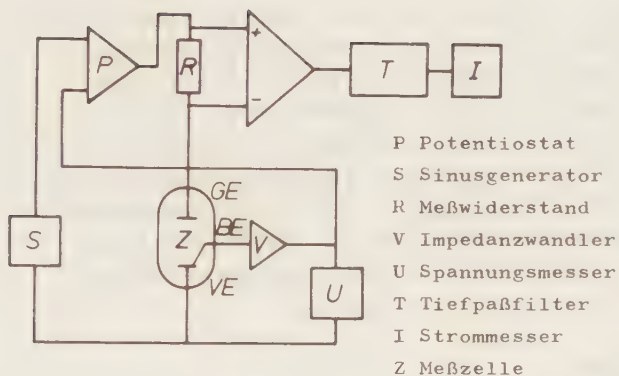


Abb. 7: Schaltung zur Messung hoher Resistenzen

stärkungsfaktor durchgelassen werden. Die dem Wechselstrom proportionale Amplitude wie auch die Amplitude der vorgegebenen Wechselspannung mißt man mit einem Digitalvoltmeter.

Bei der Arbeitsfrequenz von 10 Hz ist der Phasenwinkel null, wie aus Vorversuchen bekannt war, und die gemessene Impedanz entspricht der Summe aus R_L und R_D . R_L kann getrennt ermittelt und subtrahiert werden.

Es sei betont, daß dieses Verfahren nur für Elektroden mit bekanntem dynamischem Verhalten Anwendung finden kann, soweit bei den kleinen Frequenzen keine Phasenverschiebung auftritt.

3.7 Dichtemessungen

Nicht alle für die Interpretation der Elektrodenreaktion erforderlichen thermodynamischen Daten finden sich bisher in der Literatur. So mußten insbesondere die partiellen Molvolumina der Salze in den verschiedenen Lösungsmitteln

bestimmt werden. Dies geschah über Dichtemessungen mit Pyknometern nach Reischauer, die bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,2$ K einen Fehler von $\pm 10^{-4}$ mit sich bringen. Vor dem Ablesen des Volumens wurde in einem temperaturkonstanten Raum thermostatiert, also mit Luft als Medium. Dies erwies sich im Hinblick auf die nachfolgenden Präzisionswägungen als vorteilhaft gegenüber flüssigen Wärmeüberträgern, weil die mit dem Trocknen der Pyknometer verbundenen Probleme vermieden wurden.

3.8 Chemikalien

0,1 m Zinkamalgame:

Elektrolytisch hergestellt durch galvanostatisch kontrollierte Zinkabscheidung auf doppelt destilliertem Quecksilber.

Zinkchlorat(VII)-hexahydrat:

Produkt der Fa. Roth krist. pur.

Später selbst hergestellt aus Zinkcarbonat p.a. und Chlorsäure(VII) p.a.

Aufbewahrt im Exsikkator über Silicagel.

Zinkchlorat(VII)-dihydrat:

Entwässern des Hexahydrats bei 100°C im Vakuum über P_2O_5 .

Natriumchlorat(VII)-monohydrat:

Produkt der Fa. Merck p.a.

Natriumchlorat(VII):

Entwässern des Hydrats über P_2O_5 .

Aceton und Ethanol:

Produkte der Fa. Merck p.a., jedoch in besonderen Fällen das wasserärmere Uvasol.

Lösungen:

Sämtliche angesetzten Lösungen wurden in einem Ultraschallreinigungsbad Branson 52 durch wiederholtes

Evakuieren und Spülen mit Stickstoff vom Sauerstoff befreit. Dieses Verfahren war dem herkömmlichen "Blubbern" weit überlegen. Alle acetonhaltigen Lösungen ließen sich nur mit diesem Verfahren soweit reinigen, daß während einer Meßperiode keine allzu starke Korrosion mehr eintrat. Wie sich herausstellte, beruhten alle früher beschriebenen Störeffekte /8,15,16,17/ auf Sauerstoffspuren /71/.

4. Theorie

4.1 Impedanzspektren

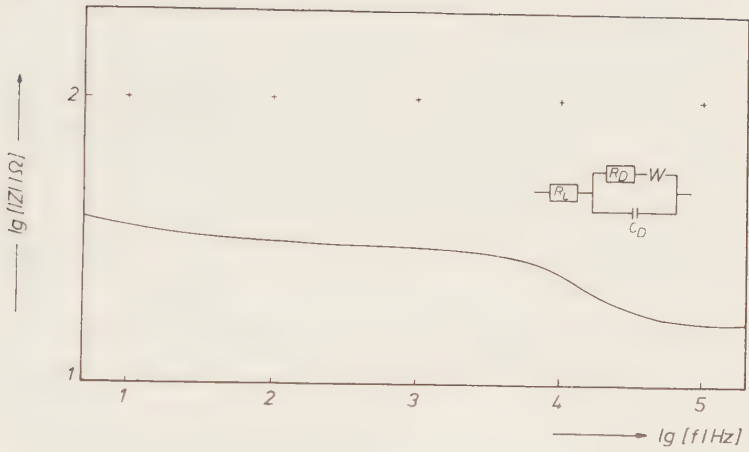
Abb. 8 zeigt exemplarisch den einzigen Spektrentypus, der in dieser Arbeit beobachtet wurde. Als Sonderfall trat in einigen Systemen der in Abb. 9 dargestellte Typ auf.

Das untere Plateau kennzeichnet bei beiden Darstellungen des Impedanzbetrags den Lösungswiderstand, das obere die Summe aus Lösungs- und Durchtrittswiderstand. Aus dem letzten läßt sich die Austauschstromdichte berechnen. Die Doppelschichtkapazität zeichnet für die horizontale Position der Stufe verantwortlich, deren Steigung jedoch unverändert bleibt. Den einzigen prinzipiellen Unterschied zeigt das linke Ende der Kurven. Während die Impedanz in Abb. 8a leicht ansteigt, verläuft sie in Abb. 9a horizontal. Analog dazu steigt der Phasenwinkel (Abb. 8b) bei kleinen Frequenzen wieder an, anstatt wie in Abb. 9b gegen null zu gehen.

Der Unterschied in Abb. 8 kommt durch die dem Durchtritt vorgelagerte Diffusionshemmung zustande, die mit der frequenzabhängigen Warburgimpedanz $W = (A/\sqrt{\omega})(1-i)$ beschrieben wird (siehe /13/). Daß sie in Abb. 9 nicht nachweisbar ist, beweist keineswegs ihr Fehlen. Vielmehr dürfte sie hinter dem stark angestiegenen Durchtrittswiderstand verborgen sein. So verändert ein Simulationsversuch mit der gleichen Warburgimpedanz wie in Abb. 8 die Spektren der Abb. 9 nicht sichtbar. Die Diffusionsimpedanz ist demnach nur relativ zum Durchtrittswiderstand kleiner geworden.

Auf die bekannten Impedanztheorien der Durchtrittsreaktion und der Diffusion soll nicht näher eingegangen werden. Sie werden an anderer Stelle ausführlich abgehandelt /13/.

8a)



8b)

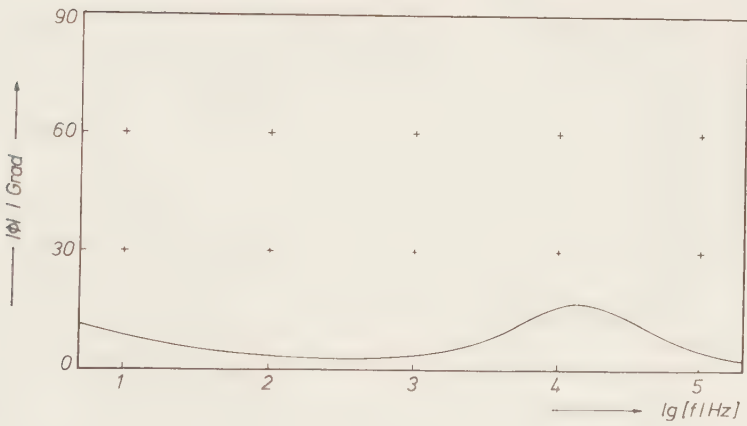
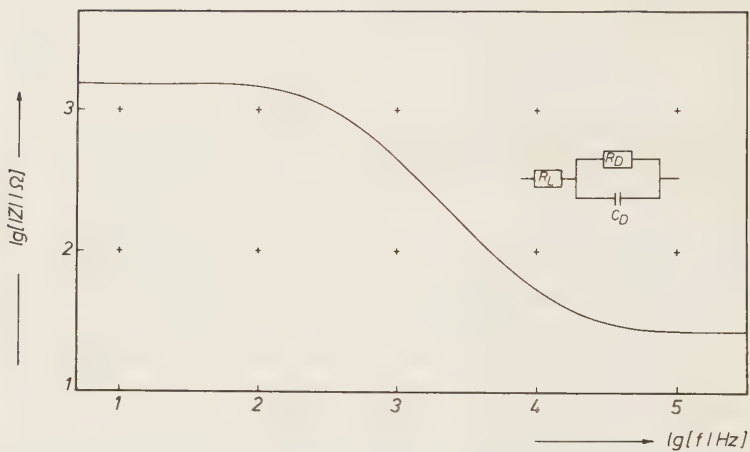


Abb. 8: Impedanz- und Phasenwinkelspektrum der Zink-amalgamelektrode (exemplarisch)

9a)



9b)

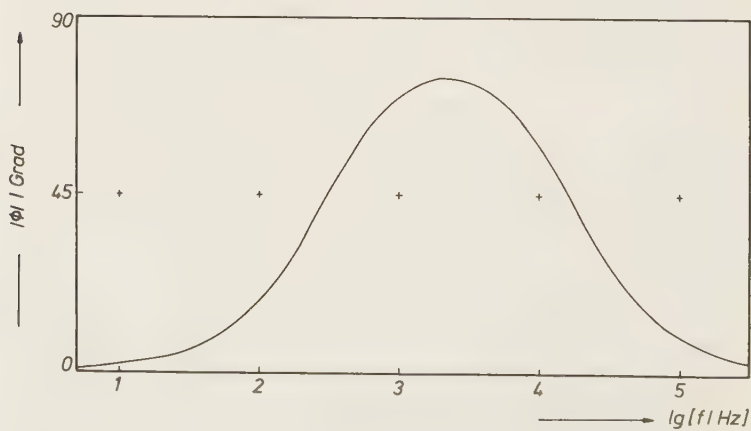
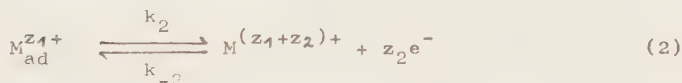
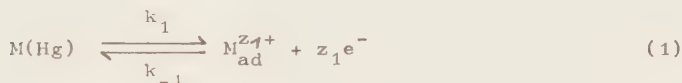


Abb. 9: Impedanz- und Phasenwinkelspektrum der Zink-amalgamelektrode bei sehr großen Durchtrittswiderständen (exemplarisch)

4.2 Zur Impedanztheorie des Konsekutivdurchtritts

Obwohl die Impedanzspektren einem gewöhnlichen einstufigen Durchtritt genügen, soll an dieser Stelle untersucht werden, welchen Einfluß ein Konsekutivmechanismus, den verschiedene Autoren /1-6/ vorschlagen, auf die Spektren hätte. Zumindest sind so die Grenzen der irrtümlichen Interpretation diskutierbar.

Die Reaktion läßt sich schematisch mit einem Zwischenprodukt $M_{ad}^{z_1+}$ der Oberflächenkonzentration m formulieren:



Der Elektrode ist eine sinusförmige Überspannung η der Amplitude u aufgeprägt:

$$\eta = u \cdot e^{i\omega t} \quad (3)$$

Im allgemeinen ist damit die Oberflächenkonzentration des Zwischenprodukts eine Funktion der Zeit. Ihre Phase ist gegenüber der Überspannung um μ verschoben:

$$m = m_{\infty} + \hat{m} \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{i\mu} \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung konstanter Konzentrationen von $M(Hg)$ und $M^{(z_1+z_2)+}$ sowie eines sehr kleinen Oberflächenbedeckungsgrads für das Zwischenprodukt lassen sich die folgenden kinetischen Ansätze gemäß der Butler-Volmer-Gleichung aufstellen:

$$i_1 = k_1^F \cdot \exp \frac{\alpha_1 z_1^F \eta}{RT} - k_{-1}^{Fm} \cdot \exp - (1 - \alpha_1) \frac{z_1^F \eta}{RT} \quad (5)$$

$$i_2 = k_2^{Fm} \cdot \exp \frac{\alpha_2 z_2^F \eta}{RT} - k_{-2}^F \cdot \exp - (1 - \alpha_2) \frac{z_2^F \eta}{RT} \quad (6)$$

Die Exponentialausdrücke lassen sich in Reihen entwickeln, wobei man für kleine Überspannungen nach dem ersten Glied abbrechen darf. Mit (3) und (4) ergibt sich bei kleiner Amplitude der Zwischenproduktmodulation:

$$i_1 = i_1^0 \left(-\frac{\hat{m}}{m} e^{i\mu} + \frac{z_1^F}{RT} u \right) \cdot e^{i\omega t} \quad (7)$$

$$i_2 = i_2^0 \left(\frac{\hat{m}}{m} e^{i\mu} + \frac{z_2^F}{RT} u \right) \cdot e^{i\omega t} \quad (8)$$

mit $i_1^0 = k_1^F = k_{-1}^{Fm}$ (9)

$$i_2^0 = k_2^{Fm} = k_{-2}^F$$

Der Gesamtstrom entspricht der Summe beider Teilströme. Gleichzeitig ist ihre Differenz ein Maß für die Änderung der Zwischenproduktkonzentration:

$$z_2 i_1 - z_1 i_2 = \dot{Fm} = \hat{Fm} i \omega \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{i\mu} \quad (10)$$

und man erhält schließlich:

$$i = i_1 + i_2 = e^{i\omega t} \left[\frac{Fu}{RT} (z_1 i_1^0 + z_2 i_2^0) - \frac{(i_1^0 - i_2^0)^2 \cdot \frac{z_1 z_2^F}{RT} u}{z_2 i_1^0 + z_1 i_2^0 + z_1 z_2 i \omega m = F} \right] \quad (11)$$

$$\begin{aligned} 1/Z &= i/u e^{i\omega t} \\ &= (z_1 i_1^0 + z_2 i_2^0) \frac{F}{RT} - \frac{(i_1^0 - i_2^0)^2 \cdot \frac{z_1 z_2^F}{RT}}{z_2 i_1^0 + z_1 i_2^0 + z_1 z_2 i \omega m = F} \end{aligned} \quad (12)$$

Dieser analytische Ausdruck entspricht formal der Parallelschaltung eines Widerstands mit einer negativen Impedanz, die sich aus einem Resistanz- und einem Induktanzanteil zusammensetzt. Durch Umformung findet sich eine äquivalente Darstellung, die nur konventionelle Schaltelemente enthält:

$$Z = R_D + \frac{1}{1/R_2 + \omega C_2} \quad (13)$$

mit

$$R_D = \frac{RT}{F(z_1 i_1^o + z_2 i_2^o)} \quad (14)$$

$$R_2 = \frac{RT(i_1^o - i_2^o)^2}{\left[\frac{z_1^2 + z_2^2}{z_1 z_2} + 2 \right] \cdot F i_1^o i_2^o \cdot (z_1 i_1^o + z_2 i_2^o)} \quad (15)$$

$$C_2 = \frac{m F^2 \cdot (z_1 i_1^o + z_2 i_2^o)^2}{RT (i_1^o - i_2^o)^2} \quad (16)$$

Es handelt sich um einen Widerstand R_D in Serie zu einer Parallelschaltung aus Widerstand R_2 und Kapazität C_2 . Das zugehörige Spektrum entspricht dem von Abb. 9.

R_D setzt sich aus zwei parallel liegenden Anteilen zusammen, die von den beiden Teilreaktionen verursacht werden. R_2 und C_2 sind nicht frei wählbar, sondern hängen nach (15) und (16) mit dem Durchtrittswiderstand zusammen. Sie verschwinden sogar, wenn die beiden Austauschstromdichten der Teilreaktionen gleich sind, sodaß man keine Unterscheidung zum Einstufenmechanismus treffen kann. Geht

eine der Austauschstromdichten gegen null, so steigt R_2 über alle Grenzen, und das Schaltbild verkümmert zu einer Reihenschaltung aus dem zur anderen Teilreaktion gehörigen Durchtrittswiderstand und der Kapazität, wie sie auch für Adsorptionsvorgänge abgeleitet wurde /13/.

Wird dagegen eine der Austauschstromdichten sehr groß, so verschwindet R_D , und R_2 wird durch den stärker gehemmten Teilschritt bestimmt. Es verbleibt eine Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität.

Abb. 10 zeigt Impedanzspektren für Konsekutivreaktionen, soweit nur der Elektrolytwiderstand und die Doppelschichtkapazität zusätzlich zur Hemmung beitragen. Im Vergleich zum Spektrum einer einfachen Durchtrittsreaktion (Abb. 9) tritt eine zweite Stufe auf, wenn C_2 größer als C_D ist. Das mittlere Plateau steht für $R_L + R_D$, das obere für $R_L + R_D + R_2$. Für kleinere C_2 verschwindet eine Stufe, und das obere Plateau steht für die Summe aller Widerstände. Ebenso läßt sich das Spektrum nicht mehr vom einfachen Durchtritt unterscheiden, wenn, wie oben diskutiert, beide Teilschritte gleich schnell sind oder einer gegen unendlich geht.

Die Steigung der oberen Stufe unterscheidet sich klar von einem Anstieg durch Diffusionsimpedanz (vgl. Abb. 8), wie sich auch das zusätzliche Maximum im Frequenzgang des Phasenwinkels in seiner Form eindeutig abhebt.

Mit Hilfe dieser allgemeinen Charakteristik soll im Anschluß an die Darstellung der Meßergebnisse diskutiert werden, welche Bedingungen erfüllt sein müßten, damit die Impedanzspektren der Zinkamalgamelektrode trotz eines Konsekutivdurchtritts den Verlauf einer einstufigen Reaktion vortäuschen könnten.

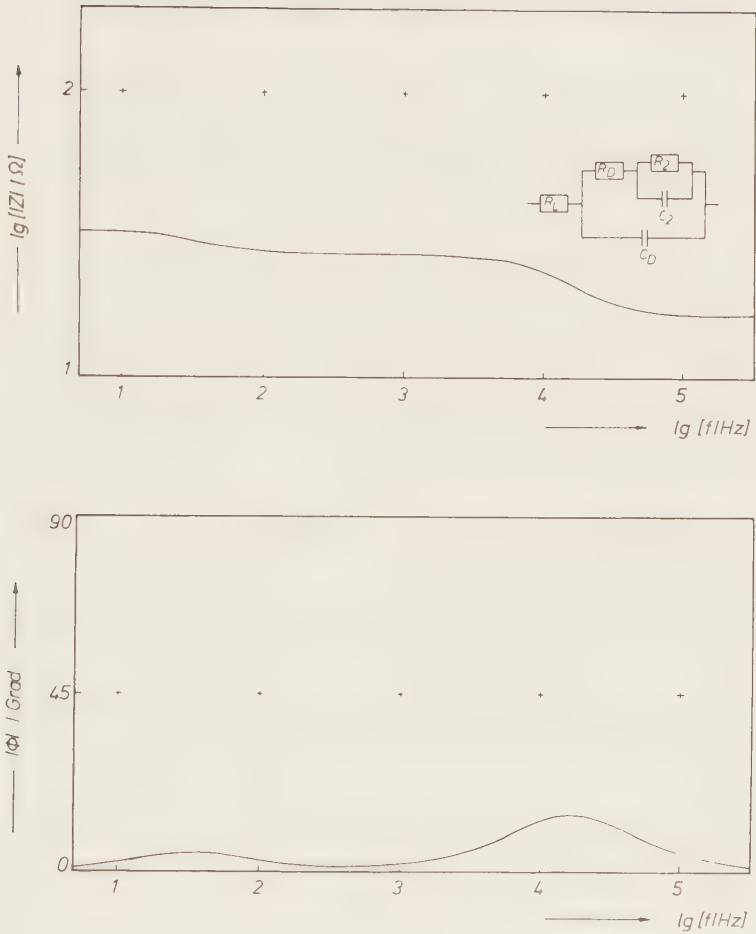


Abb. 10: Impedanz- und Phasenwinkelspektrum einer Elektrode mit Konsekutivdurchtritt

4.3 Impedanzverfahren zur Bestimmung des Durchtrittsfaktors

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich auf Grund der Symmetrieverhältnisse der Strom-Spannungskurve einer einstufigen Durchtrittsreaktion der Durchtrittsfaktor mit Hilfe einer einfachen Impedanzanordnung bestimmen läßt.

Bekanntlich hat der Durchtrittswiderstand bei $\alpha = 0,5$ sein Maximum im Gleichgewichtspotential, aus dem es sich bei Veränderung von α entfernt. Die genaue Lage des Maximums sollte ein Maß für den Durchtrittsfaktor sein.

Der Durchtrittswiderstand läßt sich als Funktion der Überspannung ausdrücken, indem man die Butler-Volmer-Gleichung differenziert:

$$i = i_0 \cdot [\exp(\alpha z F / RT) \eta - \exp(-(1-\alpha)(z F / RT) \eta)] \quad (17)$$

$$\begin{aligned} L &= 1/R_D = \partial i / \partial \eta = \\ &= i_0 \left[(\alpha z F / RT) \exp(\alpha z F / RT) \eta + (1-\alpha)(z F / RT) \exp(-(1-\alpha)(z F / RT) \eta) \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Im Maximum des Durchtrittswiderstands muß die Steigung dieser Funktion ihren Nulldurchgang haben:

$$\begin{aligned} \partial L / \partial \eta &= 0 = \\ &= \alpha^2 \cdot \exp(\alpha z F / RT) \eta - (1-\alpha)^2 \cdot \exp(-(1-\alpha)(z F / RT) \eta) \end{aligned} \quad (19)$$

Diese Bedingung ist erfüllt für

$$\eta_{\max} = (RT/zF) \ln \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2} \quad (20)$$

oder

$$\alpha = 1 / \left[1 + \exp(z F / 2RT) \eta_{\max} \right] \quad (21)$$

In Abb. 11 ist der Verlauf der Beziehung (21) aufgetragen.

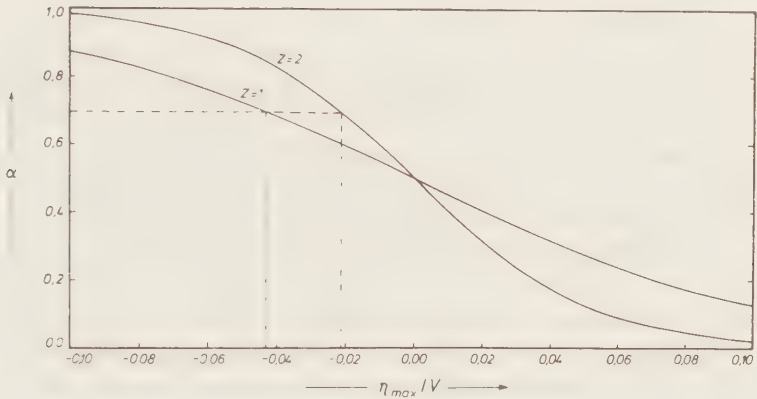


Abb 11: Anodischer Durchtrittsfaktor als Funktion der Überspannung maximaler Impedanz

Danach sollten schon kleine Abweichungen vom Normalwert $\alpha = 0,5$ zu deutlichen Verschiebungen des Maximalwiderstands aus dem Gleichgewichtspotential führen. Beispielsweise äußert sich ein Durchtrittsfaktor von 0,7 in einem $\eta_{\max}$ von -21,7 mV, wenn es sich um ein durchtretendes Teilchen der Ladungszahl 2 handelt.

Mit (17) und (20) läßt sich der im Widerstandsmaximum fließende Gleichstrom berechnen:

$$i_{\max} = i_0 \frac{(1-\alpha)^{2\alpha}}{\alpha^{2\alpha}} (1-2\alpha)/(1-\alpha)^2 \quad (22)$$

während man durch Kombination von (18) und (20) eine Beziehung für den Wert des Durchtrittswiderstands in seinem Maximum erhält:

$$R_{D,\max} = (RT/zF i_o) \frac{(1-\alpha)^{1-2\alpha}}{\alpha^{1-2\alpha}} \quad (23)$$

$$R_{D,\max}/R_D^o = \frac{(1-\alpha)^{1-2\alpha}}{\alpha^{1-2\alpha}} \quad (24)$$

Funktion (24) ergibt eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung des Durchtrittsfaktors.

Experimentell kann man nun folgendermaßen vorgehen: Man mißt die Elektrodenimpedanz als Funktion der Überspannung mit einer Frequenz, bei der außer dem Durchtrittswiderstand keine potentialabhängige Hemmung auftritt. Verfügt man über ein Impedanzspektrometer, so genügt es, die Gleichspannungskomponente des Elektrodenpotentials so lange zu variieren, bis die Impedanz den Maximalwert annimmt. Aus Überspannung und Impedanz in diesem Punkt können nach (21) und (24) zwei Werte für den Durchtrittsfaktor berechnet werden, wenn sich andere Impedanzbeiträge, wie z.B. der Elektrolytwiderstand, abtrennen lassen.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist, daß der Gleichstromfluß die Oberflächenkonzentration nur in vernachlässigbarem Umfange beeinflusst, d.h. der Umsatz der Reaktanden muß viel langsamer ablaufen als ihre Nachlieferung.

Damit steht für geeignete Elektroden eine einfach zu handhabende Alternative zu den Standardmethoden zur Verfügung. Sie erspart sowohl den Aufwand, der mit der Variation der Konzentrationen der potentialbestimmenden Species verbunden ist, wie auch das punktuelle Abtasten der Strom-Spannungs-Kurve bei Ermittlung der Tafelgeraden. Stattdessen sucht man in einem schnellen Arbeitsgang die Lage des Wendepunkts der Strom-Spannungs-Kurve mitsamt der zugehörigen Steigung.

4.4 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Elektrodenkinetik

4.4.1 Vorbemerkung

Von den vier ermittelten Parametern beschreibt der Widerstand R_L im wesentlichen die Eigenschaften des Leitelektrolyten in der Lösung. Seine Temperatur- und Druckabhängigkeit hat deshalb geringen Aussagewert für die Solvation der potentialbestimmenden Ionen. Die Doppelschichtkapazität verkörpert zwar Eigenschaften der Phasengrenze, jedoch berührt ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit den Reaktionsmechanismus kaum.

Wie eine Abschätzung der Konstanten A für Zinkionen in der Lösung und Zink im Amalgam zeigt, rührt die Warburgimpedanz im wesentlichen von der Diffusionshemmung her, der die Zinkionen in der Konzentrationswelle vor der Elektrodenoberfläche unterliegen. Ihre Druckabhängigkeit repräsentiert ein Aktivierungsvolumen der Diffusion, kann also im Prinzip etwas über deren Mechanismus aussagen.

Die Konstante A war jedoch in den vorliegenden Messungen so klein, daß auch bei den niedrigsten Frequenzen die Durchtrittshemmung dominierte. Ihr Druck- und Temperaturkoeffizient war überdies sehr unprägnant und oft unterhalb der Meßgenauigkeit sowie schlecht reproduzierbar, sodaß er sich für eine Interpretation nicht eignet.

Wir beschränken uns aus den genannten Gründen auf das Studium der Durchtrittsreaktion.

4.4.2 Methodisches zur Interpretation von Druck- und Temperaturkoeffizienten der Reaktionsraten

Temperaturkoeffizienten von chemischen Reaktionen lassen sich schon nach Arrhenius als Aktivierungsenergien interpretieren. Daran ändern die späteren Verfeinerungen der

kinetischen Theorien nichts prinzipielles, wenngleich bei Elektrodenreaktionen, wie später gezeigt wird, besondere Vorsicht geboten ist.

Dagegen erlaubt die einfache Arrhenius-Beziehung keine reaktionsmechanistisch sinnvolle Deutung von Druckkoeffizienten, denn die Ableitung der Aktivierungsenergie nach dem Druck liefert keine definierte Volumengröße. Einzig brauchbar ist eine Theorie, deren Aktivierungsgrößen freie Enthalpien sind, da deren Ableitungen die entsprechenden Aktivierungsvolumina ergeben.

Wir gehen daher im folgenden von der Eyringschen Theorie des Übergangszustands aus /18/, obwohl nur ein Teil ihrer prinzipiellen Mängel in der vorliegenden Problemstellung bedeutungslos ist.

So kann bei der Interpretation von Austauschstromdichten von vorneherein der Gleichgewichtsfall herangezogen werden, und die Annahme eines irreversiblen Zerfalls des aktivierten Komplexes entfällt. Ebenso kommt es nicht auf den aus einer speziellen Modellannahme abgeleiteten Ausdruck für den sterischen Faktor an. Dagegen bleibt wesentlich die Voraussetzung, die Geschwindigkeit sei proportional der Aktivität des Übergangszustands und somit unabhängig von der Form der Energiefläche. Für die Druckabhängigkeit heißt das nur, die Form der Fläche soll sich nicht ändern, eine Bedingung, deren Relevanz nur sehr schwer abzuschätzen ist.

Andererseits sollte man betonen, daß die Theorie des Übergangszustands in vielen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeiten größenordnungsmäßig richtig voraussagen kann.

4.4.3 Theorie des Übergangszustands für eine einstufige Durchtrittsreaktion

Die nachfolgende Ableitung stützt sich auf eine Studie von Barnatt /19/, ist aber auf die Problemstellung dieser Arbeit zugeschnitten. Ihre Ergebnisse decken sich mit den von Heusler und Gaiser /20,21/ auf ähnliche Weise erhaltenen.

Die Reaktion läßt sich als Gleichgewicht formulieren, wobei der Index $\ddagger$ den Zustand an der Stelle des Maximums der Energiefläche über der Reaktionskoordinate symbolisieren soll:



Der Elektrodenreaktion (25) entspricht eine reversible kathodische freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{c,r}$, die durch ein entgegengerichtetes elektrisches Potential kompensiert wird:

$$\Delta G_{c,r} = -\Delta G_{a,r} = -2F\xi_r \quad (26)$$

ξ_r ist das unmeßbare Einzelpotential des Metalls gegen das Innere der Lösung.

Im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Edukt und Produkt stellt sich auch die entsprechende Gleichgewichtsaktivität des Übergangszustands ein, wobei

$$\Delta G_{c,r}^{\ddagger} = (1-\alpha)\Delta G_{c,r} = -2(1-\alpha)F\xi_r \quad (27)$$

Liegt der Standardzustand für die Reaktanden vor ($a = 1$), ist die zugehörige freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{c,s}^{\ddagger}$, und es gilt analog zu (27):

$$\Delta G_{c,s}^{\ddagger} = (1-\alpha)\Delta G_c^0 = -2(1-\alpha)F\xi^0 \quad (28)$$

Unter diesen Bedingungen ist selbstverständlich die

Aktivität des Übergangszustands von 1 verschieden und gegeben durch die Beziehung

$$\Delta G_{c,s}^{\ddagger} = \Delta G_c^{\ddagger 0} + RT \ln a_s^{\ddagger} \quad (29)$$

Die so formulierte freie Standardaktivierungsenthalpie läßt sich mit (28) als Funktion der freien Standardreaktionsenthalpie ausdrücken:

$$\Delta G_c^{\ddagger 0} = (1-\alpha)\Delta G_c^0 - RT \ln a_s^{\ddagger} \quad (30)$$

Für das Aktivierungsgleichgewicht in anodischer Richtung erhält man auf diesem Weg eine ähnliche Beziehung:

$$\Delta G_a^{\ddagger 0} = \alpha\Delta G_a^0 - RT \ln a_s^{\ddagger} \quad (31)$$

Es sei betont, daß die Werte von ΔG_a^0 und ΔG_c^0 genauso wie ξ^0 prinzipiell unmeßbar sind. Werden sie durch Konvention so festgesetzt, daß sie sich von ihren wahren Werten um ein Inkrement ΔG_z unterscheiden, so enthalten auch die freien Aktivierungsenthalpien der konventionellen Skala ein Inkrement $\alpha\Delta G_z$ bzw. $(1-\alpha)\Delta G_z$. Selbst die Differenz von kathodischer und anodischer freier Standardaktivierungsenthalpie ist keine absolute Größe:

$$\Delta G_c^{\ddagger 0} - \Delta G_a^{\ddagger 0} = (1-\alpha)\Delta G_c^0 + \alpha\Delta G_c^0 = \Delta G_c^0 \quad (32)$$

Sie ist gleich der kathodischen freien Standardreaktionsenthalpie und enthält somit das unbekannte Elektroden-einzelpotential.

Die freien Standardaktivierungsenthalpien sind nun mit Meßgrößen in Bezug zu setzen. Dazu benützt man den Ansatz aus der Theorie des Übergangszustands, nach dem sich die Reaktionsgeschwindigkeit als Produkt aus der Aktivität des Übergangszustands und seiner mittleren Translationsgeschwindigkeit v über den Energiesattel ergibt:

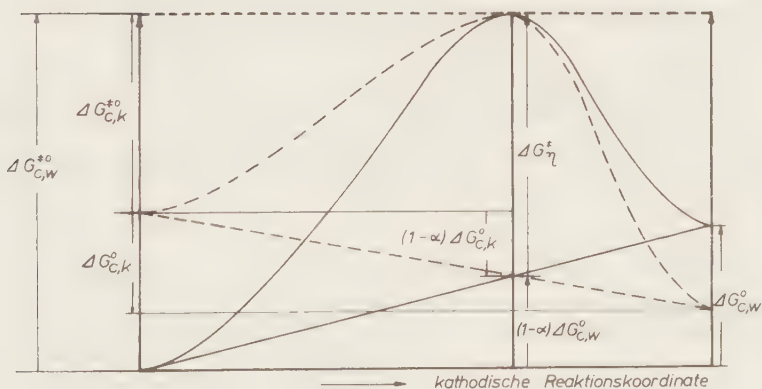
$$i_o = v a_{\Gamma}^{\ddagger} \quad \text{bzw.} \quad i_{o,s} = v_s a_s^{\ddagger} \quad (33)$$

Nach Einsetzen in (30) und (31) erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta G_c^{\ddagger o} &= (1-\alpha) \Delta G_c^o - RT \ln (i_{o,s}/v_s) \\ &= (1-\alpha) \Delta G_c^o + \Delta G_{\eta}^{\ddagger} \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_a^{\ddagger o} &= \alpha \Delta G_a^o - RT \ln (i_{o,s}/v_s) \\ &= \alpha \Delta G_a^o + \Delta G_{\eta}^{\ddagger} \end{aligned} \quad (35)$$

Aus Abb. 12 wird deutlich, daß die so definierte scheinbare freie Aktivierungsenthalpie von der Wahl der Bezugsskala unabhängig ist.



wahre Skala: ausgezogene Kurve (Index w)

konventionelle Skala: gestrichelte Kurve (Index k)

Abb. 12: Profil der freien Standardenthalpie

4.4.4 Theorie der Druckabhängigkeit

Ist der Durchtrittsfaktor und die Translationsgeschwindigkeit druckunabhängig, so ergibt sich aus (34) und (35) durch Differentiation nach dem Druck:

$$\begin{aligned}\Delta V_c^{\ddagger o} &= \partial \Delta G_c^{\ddagger o} / \partial P \\ &= (1-\alpha) \Delta V_c^o - RT \partial \ln i_{o,s} / \partial P\end{aligned}\quad (36)$$

$$\begin{aligned}\Delta V_a^{\ddagger o} &= \partial \Delta G_a^o / \partial P \\ &= \alpha \Delta V_a^o - RT \partial \ln i_{o,s} / \partial P\end{aligned}\quad (37)$$

Das letzte Glied auf der rechten Seite beider Gleichungen ist das meßbare scheinbare Aktivierungsvolumen im Standardzustand der Elektrode. Mit dem gemessenen scheinbaren Aktivierungsvolumen im allgemeinen reversiblen Fall läßt es sich über eine Gleichung in Zusammenhang bringen, die aus der Butler-Volmerschen Beziehung folgt:

$$i_o = i_{o,s} a_{Zn}^{\alpha} a_{Zn(Hg)}^{2+\alpha} \quad (38)$$

Sofern die Aktivitäten druckunabhängig sind, was in erster Näherung zutrifft, folgt:

$$\partial \ln i_o / \partial P = \partial \ln i_{o,s} / \partial P \quad (39)$$

und damit aus (36) und (37):

$$\Delta V_c^{\ddagger o} = (1-\alpha) \Delta V_c^o + \Delta V_{\eta}^{\ddagger} = (1-\alpha) \Delta V_c^o - RT \partial \ln i_o / \partial P \quad (40)$$

$$\Delta V_a^{\ddagger o} = \alpha \Delta V_a^o + \Delta V_{\eta}^{\ddagger} = \alpha \Delta V_a^o - RT \partial \ln i_o / \partial P \quad (41)$$

Die kathodischen und anodischen Standardreaktionsvolumina ΔV_c^o und ΔV_a^o sind praktisch identisch mit den Reaktionsvolumina in anderen reversiblen Zuständen, da die Aktivitäten der Reaktionspartner fast nicht vom Druck abhängen.

(Die vernachlässigte Druckabhängigkeit der Aktivitäten geht allerdings in die Berechnung von Reaktions- und Aktivierungsvolumina in unterschiedlichem Ausmaß ein.)

Man kann aber auch direkt von den Gleichungen (36) und (37) ausgehen, wenn man die Austauschstromdichten und die Reaktionsvolumina für dieselben Konzentrationen mißt, die man dann als Standardzustand auffassen kann. Auf diese Weise erübrigt sich die Argumentation mit der vernachlässigbaren Druckabhängigkeit und die Ableitung der Beziehung (39).

Anodisches und kathodisches Reaktionsvolumen unterscheiden sich nur im Vorzeichen und berechnen sich aus der Differenz der partiellen Molvolumina von Produkten und Edukten. Ein Teil davon, die Elektronen und die Ionen, sind geladene Teilchen, deren partielle molare Eigenschaften auf thermodynamischem Wege unzugänglich sind. Jedoch existieren andere Verfahren zur näherungsweisen Bestimmung partieller Molvolumina solcher Species, auf die an anderer Stelle eingegangen wird.

Abb. 13 soll den Zusammenhang der verschiedenen Volumengrößen veranschaulichen. Sie enthält auch das effektive Übergangsvolumen, das sich wie folgt berechnet:

$$V^\ddagger = V_{\text{Red}} + \Delta V_a^{\ddagger 0} = V_{\text{Ox}} + zV_e^- + \Delta V_c^{\ddagger 0} \quad (42)$$

Da das dynamische Gleichgewicht betrachtet wird, muß das scheinbare Aktivierungsvolumen einen Grundzustand reflektieren, der von Edukt und Produkt bestimmt ist. Dies im Gegensatz zu den üblichen kinetischen Betrachtungen weitab vom Gleichgewicht, wo der Übergangszustand nur auf das Edukt bezogen ist und die Ableitung der Druckabhängigkeit lediglich ein Quasigleichgewicht des Aktivierungsprozesses postuliert, die Rückreaktion aber unterschlägt.

Auf diese Weise werden dann für Hin- und Rückreaktion verschiedene Übergangsvolumina erhalten.

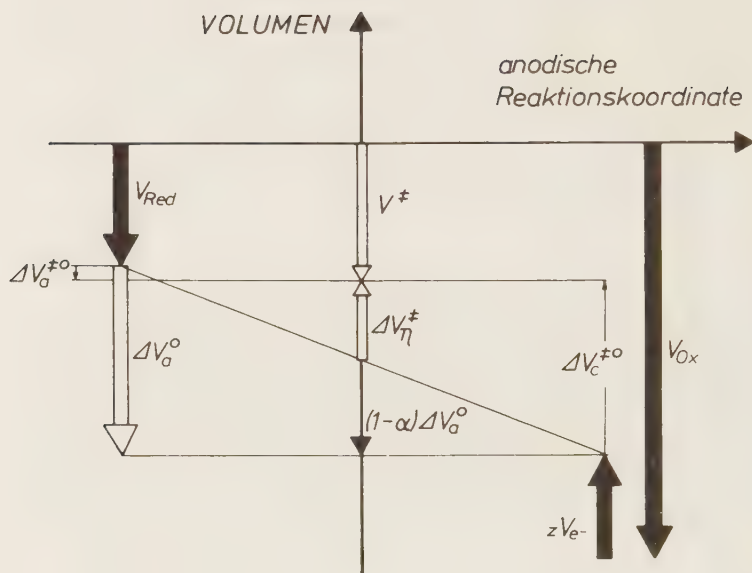


Abb. 13: Zusammenhang von Reaktions-, Aktivierungs- und Übergangsvolumen (schematisch)

4.4.5 Theorie der Temperaturabhängigkeit

Mit Hilfe allgemein-thermodynamischer Beziehungen erhält man aus (34) und (35):

$$\begin{aligned} \Delta H_c^{\ddagger 0} &= -T^2 \partial(\Delta G_c^{\ddagger 0}/T)/\partial T \\ &= (1-\alpha)\Delta H_c^0 + RT^2 \frac{\partial \ln i_{o,s}}{\partial T} = (1-\alpha)\Delta H_c^0 + \Delta H_\eta^{\ddagger} \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned}\Delta H_a^{\ddagger 0} &= -T^2 \partial(\Delta G_a^{\ddagger 0}/T)/\partial T \\ &= \alpha \Delta H_a^0 + RT^2 \frac{\partial \ln i_{0,s}}{\partial T} = \alpha \Delta H_a^0 + \Delta H_\eta^{\ddagger} \quad (44)\end{aligned}$$

Ähnlich wie die Druckabhängigkeit ist auch die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte nicht sehr konzentrationsempfindlich, und wir können ihren Standardwert durch den gemessenen reversiblen ersetzen. Zwar gilt dasselbe Argument für die Reaktionsenthalpien. Sie lassen sich jedoch im Gegensatz zu Reaktionsvolumina mit Beitrag geladener Teilchen auch mit außerthermodynamischen Methoden nicht abschätzen, da Modelle für absolute partielle molare Enthalpieinhalte zu kompliziert wären. Dies gilt auch für den ungeladenen Reaktionspartner. Es ist dasselbe Problem wie bei der Unmöglichkeit, Galvanipotentiale zu bestimmen, und damit der Frage nach Anteilen geladener Reaktanden noch vorgelagert.

Obwohl demnach die scheinbaren Aktivierungsenthalpien absolute, von der Wahl des Bezugspunkts unabhängige Größen sind, lassen sich wahre Aktivierungsenthalpien nach (43) und (44) nicht berechnen. Abb. 12 verdeutlicht wiederum die Verfälschung, die eine konventionelle Skala mit sich bringt, wenn man alle dort aufgetragenen G-Werte als Enthalpien liest.

Damit ist die Nützlichkeit von Messungen der Temperaturabhängigkeit beschränkt. In manchen Fällen erlauben jedoch schon relative, aus Vergleichsmessungen gewonnene Daten eine qualitative Beurteilung des Elektrodengeschehens. Dies sollte auch dann gelten, wenn im Verlauf einer Serie nur die Lösungsseite der Elektrode verändert wird.

4.5 Zur Bestimmung partieller Molvolumina von Einzelionen

Scheinbare Molvolumina gelöster Salze φ_2 lassen sich aus der pyknometrisch bestimmten Dichte der Lösung und des reinen Lösungsmittels berechnen. Trägt man sie gegen ihre molale Konzentration auf, so erhält man die partiellen Molvolumina bekanntlich aus Achsenabschnitt und Steigung nach (45):

$$V_2 = \varphi_2 + n_2 (\partial \varphi_2 / \partial n_2)_{n_1, T, P} \quad (45)$$

Empirische wie auch aus dem Debye-Hückel-Grenzgesetz abgeleitete theoretische Beziehungen /22-27/ fordern eine monotone Konzentrationsabhängigkeit von φ_2 und damit auch von V_2 . Die einfachste, aber hier hinreichende Form ist die Masson-Gleichung:

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 + S \sqrt{c} \quad (46)$$

Die Konstante S ist in wäßrigen Lösungen stets positiv und spiegelt mehr die Ladungszahlen als spezifische Ioneneigenschaften wider. Bei voller Gültigkeit der Gleichung (46) genügt die Kenntnis der scheinbaren Molvolumina bei zwei Konzentrationen zur Berechnung des partiellen Molvolumens bei irgendeiner Konzentration.

Die Auftrennung der so erhaltenen partiellen Molvolumina in Einzelionenanteile ist thermodynamisch prinzipiell nicht möglich. Daher wurden in der Vergangenheit vielfältige Anstrengungen unternommen, mit Hilfe mehr oder weniger plausibler Annahmen die Einzelbeiträge abzuschätzen. So fanden Conway, Verrall und Desnoyers /28/ sowie Millero und Drost-Hansen /29/ eine lineare Abhängigkeit der partiellen Molvolumina von der Molmasse, wenn sie in Tetraalkylammoniumhalogeniden die Alkylreste sukzessive austauschten. Den bei Extrapolation auf die Molmasse null erhaltenen Volumenwert schrieben sie dem

jeweiligen Anion zu. Aus so erhaltenen Werten läßt sich das partielle Molvolumen des Protons in wäßriger Lösung zu $-6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ berechnen.

Andere Ansätze übertragen Kristallradienverhältnisse von ähnlich großen Anionen und Kationen auf Verhältnisse der partiellen Molvolumina in der Lösung. Ihre Ergebnisse schwanken zwischen -3 und $-5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für die Protonen /30-36/. Recht plausibel erscheint der von Millero /37/ zugrundegelegte Ansatz, das partielle Molvolumen von Tetraphenylarsoniumtetraphenylborat würde sich auf beide Ionen entsprechend ihren van-der-Waalsschen Volumina verteilen. Tatsächlich sollten sich die Kristallradien kaum unterscheiden und der elektrostatische Einfluß auf das Lösungsmittel wegen der Größe der Ionen relativ klein sein, sodaß die umgekehrte Orientierung der Solvatemoleküle an beiden Ionen ihr Volumenverhältnis nicht wesentlich beeinflussen dürfte. Millero erhält für die Protonen ein partielles Molvolumen von $-5,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Desweiteren wurden Modellrechnungen für verschiedene Inkremente der partiellen Molvolumina vorgeschlagen /38, 39/, die allesamt den Kristallradius als einzigen Ionenparameter enthalten. Danach setzt sich das partielle Molvolumen von Ionen zusammen aus dem Kristallvolumen, einem negativen Beitrag für die Solvatelektrostriktion, der dem Ionenradius umgekehrt proportional sein soll, und einem positiven Anteil, der auf Veränderungen der Lösungsmittelstruktur zurückgeht und meist der zweiten oder dritten Potenz des Ionenradius proportional gesetzt wird. Hier bekommt das Proton ein partielles Molvolumen von $-3 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Auch wenn weitere Verfahren die Streubreite der abgeschätzten Protonenvolumina noch deutlich vergrößern, scheint doch ein schwach negativer Wert der richtige zu sein; denn sicherlich ist das Eigenvolumen angesichts der fehlenden Elektronenhülle zu vernachlässigen, und die Ladung sollte zu einer gewissen Elektrostriktion führen.

Zana und Yeager /40-42/ veröffentlichten 1966/67 drei Arbeiten, in denen zum ersten Mal Absolutwerte partieller Molvolumina von Einzelionen bestimmt wurden. Sie benutzten den bereits von Debye vorhergesagten Effekt der Ultraschallvibrationspotentiale, der von der Differenz der partiellen Molvolumina von Anion und Kation abhängt, sodaß zusammen mit der Additivität zwei Bestimmungsgleichungen verfügbar sind.

Sie erhielten für das Proton einen Wert von $-5,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, der die oben erläuterten Schätzmethoden gut rechtfertigt. Später /43/ veröffentlichten Zana und Kawaizumi Tabellen mit partiellen Ionenvolumina in Ethanol, die mit der gleichen Methode erhalten wurden. Sie liefern für diese Arbeit einen weiteren Standard.

5. Meßergebnisse und Interpretation

5.1 Meßbedingungen

Es wurde die Kinetik der Zinkamalgamelektrode in den Lösungsmitteln Wasser, Aceton und Ethanol und ihren binären Mischungen in Abhängigkeit vom Druck und im System Wasser/Aceton darüberhinaus in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Zinkkonzentration im Amalgam war meist 0,1 molar, die Lösungen hatten stets einen Gehalt von 0,01 m Zinkchlorat(VII) nebst einem Leitsalzüberschuß von 0,7 m Natriumchlorat(VII).

Der hydrostatische Druck wurde bei der Meßtemperatur von 20 °C zwischen 1 und 3000 bar variiert, die Temperatur unter Normaldruck im System Wasser/Aceton zusätzlich zwischen 10 und 50 °C.

Alle Impedanzmessungen wurden mit einer Wechselstromamplitude von 5 bis 7 mV vorgenommen, da man die Strom-Spannungs-Kurven in solchen Bereichen mit guter Näherung als linear betrachten kann.

Die partiellen Molvolumina der Salze Natrium- und Zinkchlorat(VII) wurden in den gleichen Lösungen bei 20 °C und 1 bar bestimmt, die für die elektrochemischen Messungen herangezogen wurden.

5.2 System Wasser/Aceton

5.2.1 Partielle Molvolumina der Salze

Abb. 14 zeigt die partiellen Molvolumina von Natrium- und Zinkchlorat(VII) im gesamten Mischungsbereich, wie sie aus Dichtemessungen bei jeweils zwei Konzentrationen mit Hilfe der Gleichungen (45) und (46) erhalten wurden (siehe auch /72/).

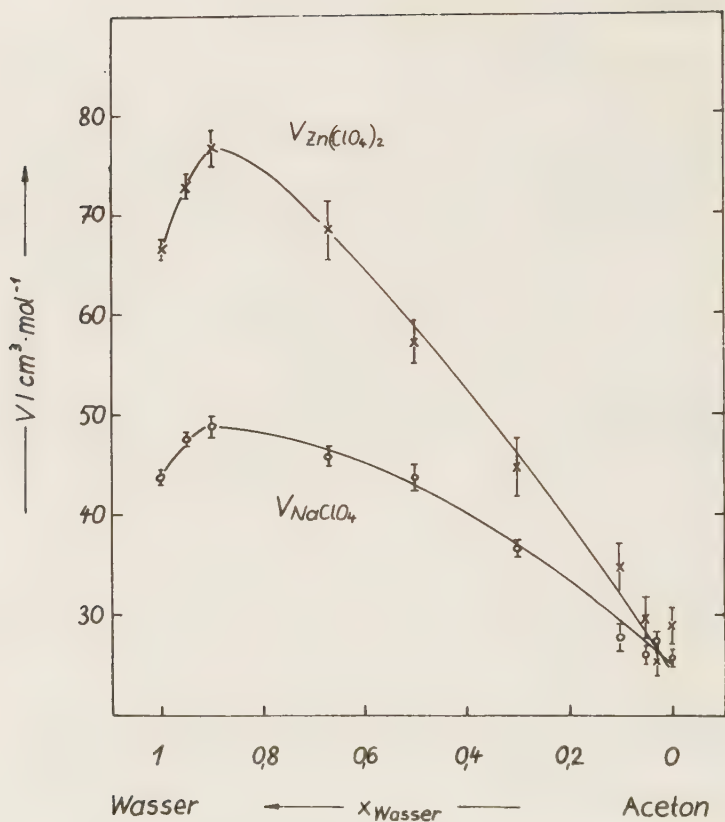


Abb. 14: Partielle Molvolumina von 0,7 m NaClO_4 in Wasser/Aceton und von 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in 0,7 m NaClO_4 /Wasser/Aceton

Ihre Auftrennung in die Anteile der einzelnen Ionen erfolgt mit Hilfe der hier skizzierten Modellvorstellungen:

a) Alle partiellen Molvolumina von Einzelionen ergeben sich als Summe aus positiven und negativen Beiträgen.

b) Positiv wirken das Kristallvolumen, das praktisch vom Lösungsmittel unbeeinflusst bleibt, sowie ein weiterer Anteil, der insbesondere bei großen Ionen ins Gewicht fällt und nach allen halbempirischen Abschätzungen mindestens dem Quadrat des Ionenradius proportional ist. Nach einer Studie von Millero /44/ hängt dieser Beitrag sicher nicht von der Dielektrizitätskonstanten ab, sondern scheint dem Ordnungszustand des Lösungsmittels zu folgen. Denn seine größten Werte nimmt er in Solventien mit starker Wasserstoffbrückenbindung an. Er verdankt sich einer Störung der Lösungsmittelstruktur in einem Abstand vom Zentralion, wo die elektrostriktive Volumenkontraktion verschwindet, die elektrostatische Kraft aber immer noch zur Störung der Lösungsmittelstruktur ausreicht. Wir bezeichnen es daher als Störvolumen. Man kann sich vorstellen, daß der von zwei völlig unterschiedlichen Faktoren diktierte komplizierte Ordnungszustand in diesem Bereich eine Vergrößerung der Raumlücken mit sich bringt. Eine solche Deutung läßt sich jedenfalls mit den beobachteten Eigenschaften vereinbaren: Nur eine ordnende Kraft des Lösungsmittels verhindert, daß solche Hohlräume zusammenbrechen. Bei kleinen Ionen spielt das Störvolumen keine Rolle, weil sein elektrisches Feld die Solvensmoleküle so stark orientiert und polarisiert, daß es bereits innerhalb weniger Moleküldurchmesser Abstand völlig neutralisiert ist.

Die Raumlücken befinden sich auf einer Kugelschale, deren Volumen entsprechend dem Kristallradius klein ist. Mit dieser Vorstellung bekommt auch die Proportionalität des Störvolumens mit der zweiten oder dritten Potenz des Radius eine gewisse Plausibilität im Sinne eines Modells /38/.

c) Volumenverkleinernd wirkt die Elektrostriktion. Dieser Effekt ist nach Modellrechnungen ungefähr umgekehrt proportional dem Ionenradius und auch der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, deren Sättigung natürlich zu berücksichtigen ist (Drude-Nernst-Gleichung/45/).

Durch Vergleich der absolut bestimmten partiellen Molvolumina von Einzelionen aus /42/ und /43/ in Wasser und Ethanol läßt sich die Brauchbarkeit dieser Vorstellungen testen. Das partielle Molvolumen von großen Anionen wie Chlorat(VII) oder Jodid sollte praktisch allein von ihrem Kristallvolumen und dem Störvolumen bestimmt sein. Dann müßte der Ersatz der wäßrigen durch ethanolische Umgebung wegen der verminderten Fähigkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden, zu einer signifikanten Abnahme der partiellen Molvolumina führen. Ebenso ist eine Zunahme der Elektrostriktion und damit eine Abnahme des partiellen Molvolumens kleiner Ionen zu erwarten. Beides ist tatsächlich der Fall.

Das partielle Molvolumen der Zinkionen in Aceton sowie in Mischungen aus Wasser und Aceton wurde bisher von Zana nicht bestimmt. Es läßt sich aber unter Berücksichtigung folgender Umstände abschätzen.

Wie Ethanol ist Aceton viel schwächer strukturiert als Wasser, die Dielektrizitätskonstante ist fast gleich. Das partielle Molvolumen des Acetons im Gemisch mit Wasser stimmt im Verlauf völlig mit dem des Ethanol im wäßrigen Gemisch überein /72/. Darüberhinaus verhalten sich auch die partiellen Molvolumina von Natrium- und Zinkchlorat(VII) in beiden Mischsystemen völlig analog (s. Kap. 5.3.1). Bekannt ist ebenfalls die bevorzugte Hydratation der zweiwertigen Kationen /46/.

Aus diesen Gründen ist die Annahme einer ähnlichen Abhängigkeit des partiellen Ionenvolumens von der Zusammensetzung wie in ethanolhaltigen Lösungen vertretbar, auch wenn Aceton seine Struktur nicht mit Wasserstoffbrücken bilden kann.

Im einzelnen lassen sich nun die beiden Kurven der Abb. 14 wie folgt deuten:

Ihr gemeinsames Maximum bei $x_w = 0,9$ korrespondiert mit den Maxima verschiedener thermodynamischer Eigenschaften (zusätzliche Lösungsentropie, partielles Molvolumen von Wasser im salzfreien Gemisch mit Aceton /72/) in diesem Bereich. Allgemein nimmt man eine Verstärkung der Wasserstruktur als Ursache an. Erst bei höheren Acetongehalten bricht das Netzwerk des Wassers zusammen, um sukzessive von Strukturelementen größerer Entropie des Acetons, deren Aussehen jedoch nicht näher bekannt ist, verdrängt zu werden.

Gleichzeitig ist zu bedenken, daß die Dielektrizitätskonstante monoton abnimmt und eine Verstärkung der Elektrostriktion erwarten läßt. Jedoch ist aus NMR- und IR-Untersuchungen bekannt, daß die innere Solvathülle, die den Hauptanteil der Elektrostriktion beinhaltet, erst dann Aceton aufnimmt, wenn das Wasser nicht mehr ausreicht, alle sechs Koordinationsplätze abzusättigen.

Daher sollte das partielle Molvolumen der Zinkionen, das ja praktisch ausschließlich von der Elektrostriktion diktiert ist, kein Maximum besitzen, sondern bei kleinem Acetonzusatz konstant bleiben und bei höheren Gehalten stark abfallen. Das Maximum sollte im wesentlichen durch

das Störvolumen der großen Anionen, das die strukturellen Verhältnisse des Lösungsmittels widerspiegelt, ausgebildet werden. Dies wird dadurch gestützt, daß es bei Zinkchlorat(VII) etwa doppelt so hoch ist wie bei Natriumchlorat(VII), entsprechend dem doppelten Gehalt an ClO_4^- . Bei höherem Acetongehalt nimmt das Störvolumen der Anionen wieder ab.

Das partielle Molvolumen der Natriumionen ist beiden Einflüssen ausgesetzt. Nach Modellrechnungen, wie sie in Kap. 4.5 erwähnt wurden, sollte jedoch die elektrostriktive Volumenabnahme dominieren.

Das Ergebnis einer quantitativen Analyse, das mit diesen Modellgleichungen für die Elektrostriktion und das Störvolumen im wesentlichen in Einklang steht, zeigt Abb. 15. Der hier wesentliche Befund, die Abnahme des partiellen Molvolumens der Zinkionen, kann auch dann als gesichert gelten, wenn man quantitative Unsicherheiten konzidiert. An anderer Stelle soll der Einfluß solcher Ungenauigkeiten auf den Interpretationsgang diskutiert werden.

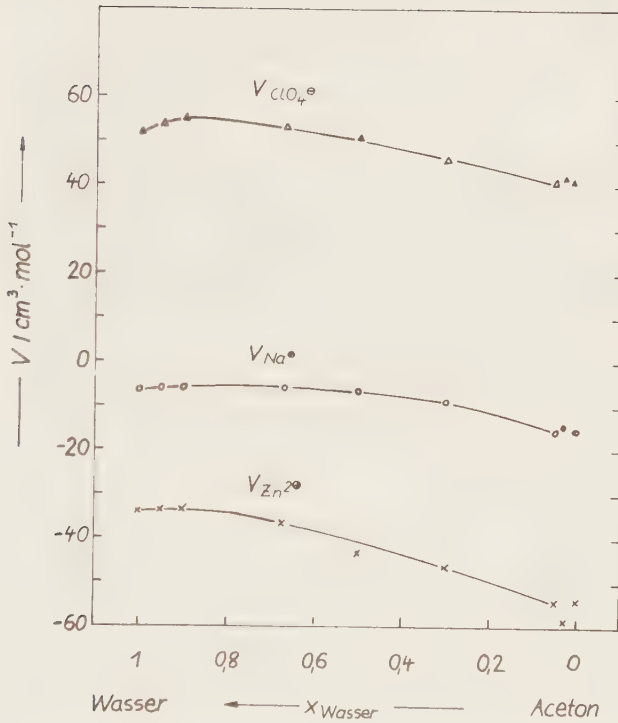


Abb. 15: Partielle Molvolumina von ClO_4^- , Na^+ und Zn^{2+} in Wasser/Aceton

5.2.2 Ionenassoziation

Da die Ionenstärke in den Lösungen relativ hoch ist, erhebt sich die Frage, ob nicht die Assoziation von Kationen und Anionen eine Rolle spielt. Verschiedene Autoren /47-50/ referieren Analysen von Leitfähigkeitsmessungen nach einer erweiterten Form der Debye-Hückel-Theorie

(Fuoss-Onsager-Analysen /51,52/), die insbesondere in Systemen niedriger Dielektrizitätskonstante eine derartige Assoziation fordern. Die angegebenen Assoziationskonstanten liegen in der Gegend von 100 l/mol für ein-einwertige Salze in Aceton und wären für 2:1-Elektrolyte noch größer.

Allerdings sagen globale Daten wie die Leitfähigkeit nichts über die räumliche Verteilung der Ionen in diesen Assoziaten aus. Verfeinerte Betrachtungen von Eigen /53/ nehmen einen mehrstufigen Assoziationsmechanismus an, der von völlig unabhängigen Einzelionen sukzessive zu Komplexen mit zwei, einem und null Solvatmolekülen zwischen Kation und Anion übergeht (solvent-separated, solvent-shared, ion pairs). Nach /53/ tritt eine merkliche Volumenvergrößerung erst bei solvent-shared Komplexen auf, und sogar Ionenpaare üben immer noch eine starke Elektrostriktion aus.

Demgegenüber machen neuere Arbeiten /46/ über die kernmagnetische Resonanz von Magnesiumchlorat(VII) in Aceton, das hier als Modellsystem dienen kann, das Fehlen von Ionenpaaren auch in völlig wasserfreien Lösungen wahrscheinlich. Eigene Versuche zur NMR-Untersuchung von Zinkchlorat(VII) in wäßrigem Aceton scheiterten auch bei -100 °C am schnellen Solvataustausch.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Die Lösungen mit hohem Acetongehalt dürften durchaus Assoziate enthalten. Dafür spricht auch die starke Leitfähigkeitsabnahme in Abb. 16, die nach der Waldenschen Regel angesichts der gleichzeitigen Viskositätsabnahme ohne Assoziation nicht zu erwarten wäre. Trotzdem überwiegt bei Acetonzusatz die Abnahme des partiellen Molvolumens durch verstärkte Elektrostriktion gegenüber der Zunahme durch Assoziation, und die Umgebung der Zinkionen ist stärker komprimiert als in Wasser.

Keinesfalls beruhen aber die Maxima in Abb. 14 auf Assoziation. Das Walden-Produkt müßte sonst an der Stelle

$x_W = 0,9$ viel kleiner sein als in reinem Wasser, nach Jaenicke und Schweitzer /7,8/ ist es aber größer.

5.2.3 Die kinetischen Parameter R_L, C_D, W

Die Impedanzspektren, wie sie in Abb. 8 und 9 exemplarisch wiedergegeben sind, lassen sich im ganzen Mischungsbereich durch eine einfache Kombination der vier Parameter Elektrolytwiderstand R_L , Doppelschichtkapazität C_D , Durchtrittswiderstand R_D und Diffusionsimpedanz W beschreiben.

Abb. 16 zeigt die aus dem Lösungswiderstand berechnete spezifische Leitfähigkeit κ als Funktion der Zusammensetzung, des Drucks und der Temperatur.

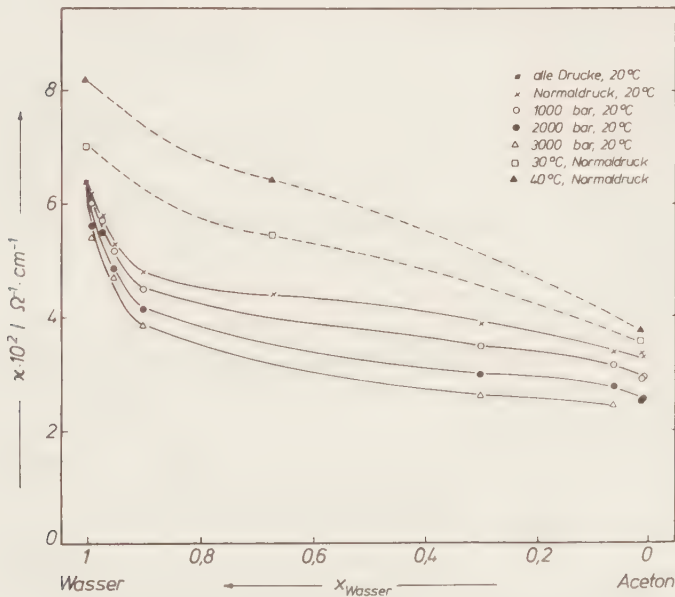


Abb. 16: Spezifische Leitfähigkeit der Lösung von 0,01 m $Zn(ClO_4)_2$ und 0,7 m $NaClO_4$ in Wasser/Aceton

Sie nimmt anfangs wegen des Fluiditätsminimums /7,8/ stark ab. Dagegen führt der anschließende Fluiditätsanstieg zu keiner Leitfähigkeitszunahme, was man als Hinweis auf Assoziation werten kann. Druckänderungen beeinflussen sie in wäßriger Lösung kaum, während sie in acetonhaltigen Systemen bei Druckerhöhung stark abnimmt, in Übereinstimmung mit der von Laidler und Adams /54/ beobachteten Viskositätszunahme. Temperaturerhöhung äußert sich in der für Leitfähigkeiten typischen Weise.

Die Doppelschichtkapazität fällt nach Abb. 17 recht steil ab und erreicht bei $x_W = 0,67$ schon fast den Endwert. Dies führt man auf die selektive Acetonadsorption an der Phasengrenze zurück und ist für die später folgende Interpretation des Übergangszustands von erheblicher Bedeutung. Ihr Druck- und Temperaturkoeffizient bewegt sich unterhalb der Meßgenauigkeit.

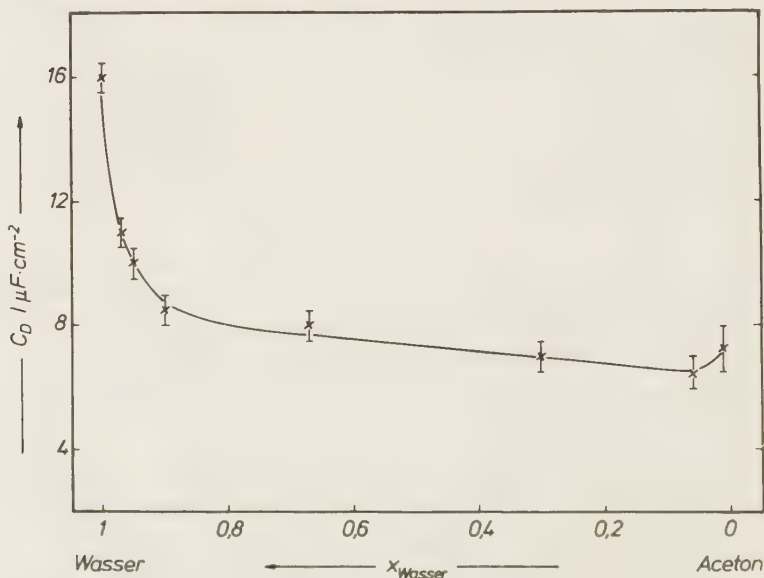


Abb. 17: Doppelschichtkapazität der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Wasser, Aceton)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

Die für die Warburgimpedanz maßgebliche Konstante A ist nicht sehr genau zu bestimmen und ändert sich nicht signifikant mit der Lösungsmittelzusammensetzung. Ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit liegt unterhalb der Meßgenauigkeit. Einige Werte sind in Tabelle 1 angegeben. Sie repräsentieren die Diffusionshemmung der Zinkionen, wie eine theoretische Abschätzung mit den Diffusionskonstanten der Zinkionen in Wasser und des elementaren Zinks im Amalgam zeigt.

Tabelle 1: Warburgimpedanz der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$
(0,7 m NaClO_4 , Wasser, Aceton)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$
Definition von A: s.S. 20

x_w	1	0,99	0,97 - 0,01	0,005
$\frac{A}{\text{Ohm sec}^{-1/2}}$	40 ± 5	35 ± 5	nicht meßbar	35 ± 5

5.2.4 Durchtrittswiderstand

Nach Gleichung (47) läßt sich der Durchtrittswiderstand in die Austauschstromdichte umrechnen:

$$i_o = RT/2FQR_D \quad (47)$$

Ihre Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung ist in Abb. 18 für verschiedene Drucke und Temperaturen aufgetragen. Alle Kurven zeigen ein sehr tiefes Minimum bei mittleren Zusammensetzungen. Jaenicke und Schweitzer /7,8/ schreiben diesen Befund der selektiven Hydratation der Zinkionen einerseits und der bevorzugten Acetonadsorption an der Elektrode andererseits zu.

Bei Druckerhöhung verschiebt sich das Minimum in Richtung höheren Acetongehalts. Offenbar wird die größte Selektivität bei höheren Acetongehalten erreicht.

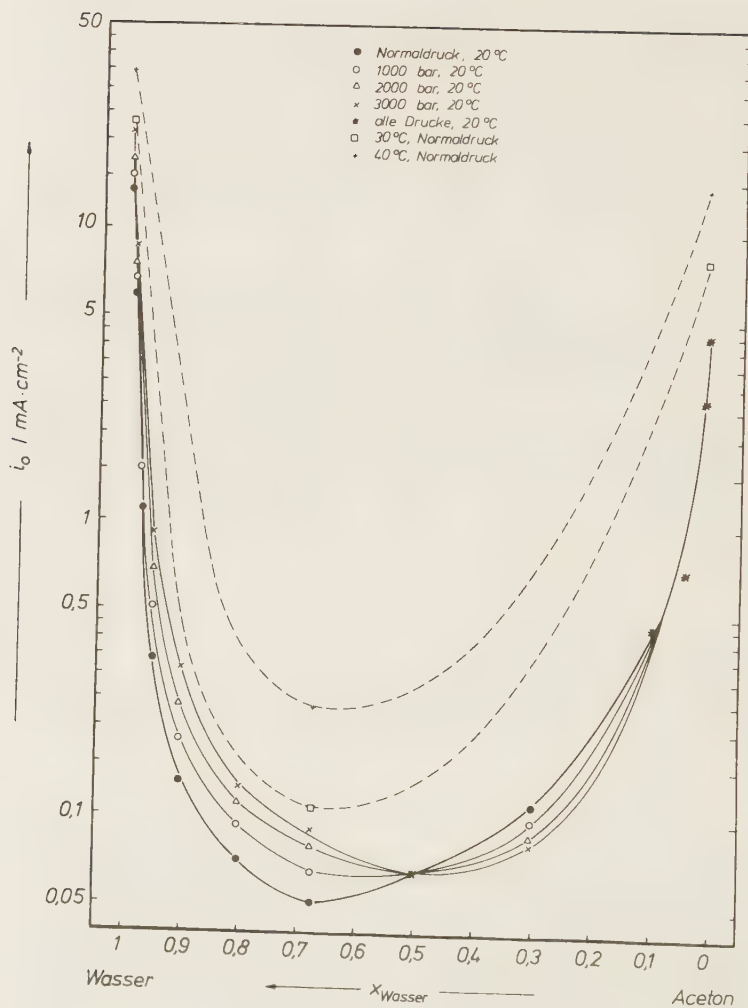


Abb. 18: Austauschstromdichte der Elektrode 0,01 m
 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Wasser, Aceton)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

tivitätsdifferenz erst später erreicht. Eventuell wird bei erhöhten Drucken das Aceton stärker adsorbiert oder die Ionen bevorzugen Wasser noch mehr.

5.2.5 Druckabhängigkeit der Austauschstromdichte

Aus der beobachteten Druckabhängigkeit der Austauschstromdichte bei den einzelnen Molenbrüchen lassen sich keine direkten Schlüsse ziehen, weil sie Aktivitätsänderungen des Übergangszustands und der Reaktanden widerspiegelt.

Die nach der Definitionsgleichung (48)

$$\Delta V_{\ddagger}^* = -RT \partial \ln i_o / \partial P \quad (48)$$

für Normaldruck erhaltenen scheinbaren Aktivierungsvolumina sind in Abb. 19 dargestellt. Von $-4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in wäßriger Lösung fallen sie bei Acetonzusatz steil ab auf ca. $-11 \text{ cm}^3/\text{mol}$, um dann langsamer bis auf schwach positive Werte anzusteigen und schließlich gegen null zu gehen. Das Maximum bei $x_W = 0,3$ ist nicht sehr deutlich, paßt aber zur Verschiebung der Minima in den i_o -Kurven und kann auf Grund der nahezu konstanten Druckabhängigkeit bis 3000 bar als gesichert gelten (s. Abb. 18).

Das Minimum des scheinbaren Aktivierungsvolumens bei $x_W = 0,95$ könnte seiner Lage nach mit dem Strukturmaximum des Lösungsmittelgemischs zusammenhängen, wäre dann aber kein Ausdruck einer Eigenschaft des Übergangszustands, der ja an der Phasengrenze eine völlig andersartige Umgebung vorfindet, sondern lediglich eine Folge des veränderten Grundzustands der Zinkionen. Allerdings deuten verschiedene empirische und theoretische Studien /34,37,38,39/ darauf hin, daß bei $x_W = 0,95$ der Solvatzustand der Zinkionen gerade noch nicht entscheidend verändert ist, da sich die Einflüsse der Lösungsmittelstruktur ganz überwiegend auf die partiellen Molvolumina der großen Anionen auswirken sollten. Insbesondere kann man

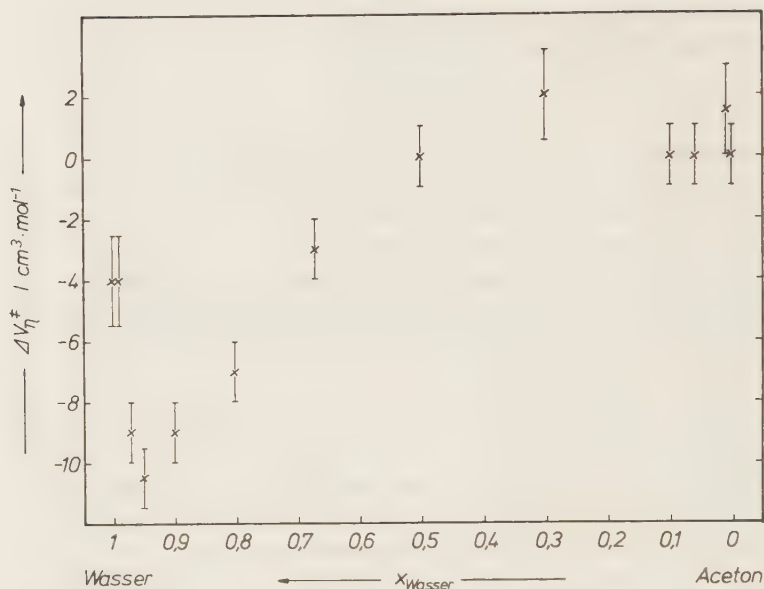


Abb. 19: Scheinbare Aktivierungsvolumina der Durchtrittsreaktion an der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Wasser, Aceton)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

kaum annehmen, daß die beobachteten Maxima in der Darstellung der partiellen Molvolumina (Abb. 14) zur Gänze auf die Kationen zurückgehen, während die Anionen dazu nichts beitragen. Nur auf diese Weise würde nämlich der Effekt bei den im folgenden diskutierten Übergangsvolumina verschwinden.

Das zur reaktionsmechanistischen Interpretation benötigte partielle Molvolumen des Übergangszustands erhält man, wenn man die partiellen Molvolumina sämtlicher Reaktionspartner kennt.

Die freie Reaktionsenthalpie der Elektrodenreaktion

schließt auch das chemische Potential der Elektronen ein. Da das Reaktionsvolumen identisch ist mit der partiellen Ableitung der freien Reaktionsenthalpie nach dem Druck, ist auch das partielle Molvolumen der Elektronen zu berücksichtigen.

Wir wählen nach Heusler und Gaiser /20,21/ eine quantenstatistische Näherung zur Berechnung:

Die molare freie Enthalpie des Elektronengases, d.h. sein chemisches Potential μ , entspricht angesichts der wegen der hohen Nullpunktsenergie vernachlässigbar kleinen Molwärme und seiner kleinen Kompressibilität näherungsweise seiner molaren inneren Energie:

$$\mu = (h^2 N_L / 8m) (3N/\pi V)^{2/3} \quad (49)$$

Daraus folgt für sein partielles Molvolumen:

$$\begin{aligned} v_e &= \partial \mu / \partial P \\ &= (h^2 N_L / 8m) (3N/\pi V)^{2/3} (-2/3) (1/V) \partial V / \partial P \\ &= (2/3) \mu / K \end{aligned} \quad (50)$$

N Zahl der freien Elektronen

n Molzahl

K Kompressibilität

Mit Kompressibilitäts- /55/ und Dichteangaben /56/ errechnet sich das partielle Molvolumen der Elektronen im Amalgam zu $11 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Das partielle Molvolumen von Zink im Amalgam läßt sich aus Dichtetabellen /56/ zu $8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ berechnen. (Andere Autoren /56/ nennen Dichten, die deutlich größeren partiellen Molvolumina entsprechen. Diese ändern jedoch den Interpretationsgang nicht qualitativ.)

Zusammen mit den in Abschnitt 5.2.1 angegebenen partiell-

len Molvolumina der Zinkionen und dem schon länger bekannten Durchtrittsfaktor von 0,7 /7,8/ sind jetzt alle Vorbedingungen zur Ermittlung der wahren Übergangsvolumina erfüllt. Das nach Gleichung (42) erhaltene Resultat entnehme man der Abb. 20. Zum Vergleich ist hier nochmal das partielle Molvolumen der Zinkionen aufgetragen.

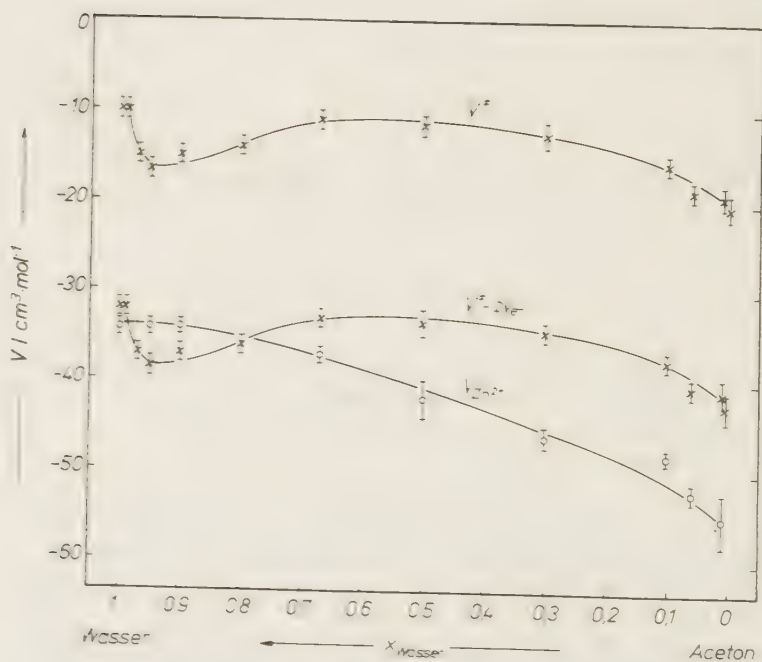


Abb. 20: Effektives und bereinigtes Übergangsvolumen sowie partielles Molvolumen der Zinkionen an der Zinkamalgamelektrode in Wasser/Aceton

Das Übergangsvolumen in wäßriger Lösung stimmt mit den Angaben von Hills /10/ gut überein, wenn man berücksichtigt, daß er ohne das partielle Molvolumen der Elektronen ausgewertet hat. Bei Acetonzusatz nähme es nach (42) einen analogen Verlauf wie das partielle Molvolumen der Zinkionen, wenn die Druckabhängigkeiten im ganzen Mischungsbereich übereinstimmen würden. Sein Zwischenminimum bei $x_w = 0,95$ ergibt sich aus dem stark negativen scheinbaren Aktivierungsvolumen an dieser Stelle. Es würde nur verschwinden, wenn das partielle Molvolumen der Zinkionen ein Maximum von $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ durchliefe, was, wie erwähnt, ausgeschlossen sein sollte.

Mit Sicherheit ist die Volumenkontraktion der Zinkionen bei hohem Acetongehalt echt, wenngleich der Fehler bei $\pm 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ liegen mag. Sie äußert sich wieder im Übergangszustand und erlaubt die Zuordnung von Volumeneffekten zur Art des Solvats. Dieses Vorgehen bleibt von den verbleibenden quantitativen Unsicherheiten unberührt.

Zunächst enthalten die Übergangsvolumina noch einen unbekannten Anteil für die im Übergangszustand freigesetzten Elektronen. Daher soll seine Ladung ermittelt werden. Wäre er ungeladen, so sollte keine elektrostriktive Volumenverminderung auftreten. Das Übergangsvolumen wäre positiv, im Gegensatz zu den gemessenen Werten.

Ein einfach geladener Übergangszustand hat mit Sicherheit kein kleineres partielles Molvolumen als einfach geladene Kationen, weil er weniger Solvatmoleküle elektrostingiert. Partielle Molvolumina einwertiger Kationen sind in wäßrigen Lösungen stets größer als $-10 \text{ cm}^3/\text{mol}$, während das Übergangsvolumen an der Zinkamalgamelektrode $-21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ wird, wenn man es um das partielle Molvolumen eines freigesetzten Elektrons korrigiert. Damit kann auch ein einfach geladener Übergangszustand ausgeschlossen werden.

Dagegen entspricht ein Übergangszustand mit einer Ladungszahl von ca. 2 den Anforderungen der Meßergebnisse.

Das bereinigte Übergangsvolumen in Wasser wird $-32 \text{ cm}^3/\text{mol}$, in Aceton $-42 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Wie zu erwarten, resultiert also eine Zunahme gegenüber dem partiellen Molvolumen im Inneren der Lösung, da ein Teil der Solvathülle elektrodenseitig abgestreift ist.

Abb. 20 zeigt das um den Anteil von zwei Elektronen bereinigte Übergangsvolumen und das partielle Molvolumen der Zinkionen im ganzen Mischungsbereich. Offenbar hat die Elektrostriktion in Aceton im Übergangszustand mehr abgenommen als in Wasser. Möglicherweise ist hier ein größerer Teil der Solvathülle abgestreift. Denkbar ist auch, daß der Übergangszustand, der ja als Assoziat vorliegen könnte, elektrodenseitig gerade den Teil seines Solvats verloren hat, der im Lösungsinnern am stärksten elektrostringiert ist, weil er auf der dem assoziierten Anion abgewandten Seite mit dem Zinkion in direktem Kontakt steht. Außerdem ist nicht auszuschließen, daß der Assoziationsgrad im Übergangszustand größer ist als im Innern der Lösung.

Auffälliger noch als diese Unterschiede bleibt für die beiden reinen Systeme, daß der Hauptanteil der Elektrostriktion erhalten bleibt. Vermutlich befinden sich noch Solvensmoleküle zwischen aktiviertem Komplex und Elektrode.

Bei kleinen Acetongehalten durchläuft das Übergangsvolumen, wie schon das scheinbare Aktivierungsvolumen, ein Minimum, das etwa halb so weit vom Wert in wäßriger Lösung entfernt ist wie der Acetonwert. Dieser Effekt fordert formal ein noch höher geladenes Zinkion, was kaum akzeptabel ist. Stattdessen muß man wohl eine Umsolvation annehmen.

Vor der weiteren Interpretation soll kurz zusammengefaßt werden, was aus anderen Studien bereits über die Phasengrenze bei Anwesenheit beider Lösungsmittelkomponenten bekannt ist. Einen empfindlichen Indikator für ihren Zustand stellt die differentielle Doppelschichtkapazität dar. In Abb. 17 wurde gezeigt, daß sie bereits nach wenig

Acetonzusatz den Wert in reinem Aceton erreicht hat. Aceton reichert sich demnach an der Phasengrenze an. Über Struktur und Ausdehnung dieser Schicht liegen keine abschließenden Ergebnisse vor. Jedoch sollen laut Damaskin, Bockris e.a. /57-59/ die Alkylgruppen von Carbonylverbindungen die höchste Affinität zur Oberfläche haben. Bei genügend hohen Acetongehalten sollen die Acetonmoleküle dergestalt auf der Oberfläche sitzen, daß die Carbonylgruppen ins Lösungsinnere weisen, während die Acetonmoleküle bei kleineren Populationen mit ihrer C-C-C-Ebene parallel auf der Oberfläche "liegen".

Mit diesen Voraussetzungen kann die Abhängigkeit des Übergangsvolumens vom Molenbruch gedeutet werden:

$$\underline{x_W = 1:}$$

Im Übergangszustand streifen die Zinkionen auf der Elektroden­seite einen Teil ihrer Hydrathülle ab, bevor sie unter Reduktion vom Amalgam aufgenommen werden. Damit fällt Elektronentunnelung zumindest als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang außer Betracht.

$$\underline{x_W = 0,95:}$$

Die hydratisierten Zinkionen treffen an der Phasengrenze auf "liegende" Acetonmoleküle und treten mit ihnen, nachdem u.U. ein Teil des Wassers abgestreift ist, in elektrostrik­tive Wechselwirkung. Das zugehörige Übergangsvolumen ist kleiner als in wäßriger Lösung.

$$\underline{x_W = 0,67:}$$

Die immer noch ausschließlich von Wasser umgebenen Zinkionen treffen auf dicht "stehende" Acetonmoleküle, die den Durchtritt abblocken, weil ihr hydrophobes Ende auf der Elektroden­seite nicht zur Wechselwirkung mit Ionen geeignet ist. Nur noch sehr wenige Plätze sind mit Wasser bedeckt und erlauben den Durchtritt, jedoch in einem hydratisierten Übergangszustand. Denkbar ist auch, daß die Zinkionen das Hydratwasser des Übergangszustands selbst mit zur Phasengrenze transportieren.

$$\underline{x_W = 0,5 \text{ und } x_W = 0,3:}$$

Sukzessive dringen Acetonmoleküle in die inneren Solvatschichten der Zinkionen vor und erleichtern den Durchtritt an acetonbedeckten Stellen der Grenzfläche. Das positive scheinbare Aktivierungsvolumen spricht aber für eine immer noch stark bevorzugte Hydratation oder für einsetzende Assoziation nur im Übergangszustand.

$$\underline{x_W = 0,1; 0,06; 0,01:}$$

Erst in diesem Bereich dominiert die Acetonsolvatation klar und erlaubt so den Durchtritt wieder auf dem größten Teil der Fläche, natürlich mit einem mehr oder weniger acetonierten Übergangszustand. Vermutlich steht er auch noch in Wechselwirkung mit dem bereits im Lösungsinnern assoziierten Anion; denn das kathodische Aktivierungsvolumen ist **positiver** als in Wasser. Ein entassoziierter Übergangszustand würde dagegen ein negatives kathodisches Aktivierungsvolumen erfordern.

5.2.6 Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte

Nach den Ausführungen im allgemeinen Teil lassen sich absolute Aktivierungsenthalpien bei Elektrodenreaktionen prinzipiell nicht bestimmen (s. Kap. 4.4.5).

Dennoch erweist sich in unserem Fall die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit als nützlich, ist doch die molare Standardenthalpie des einen Reaktionspartners, nämlich des Zinks im Amalgam, unabhängig von der Lösungszusammensetzung. Außerdem liegen Abschätzungen über die Standardtransferenthalpie zwischen Wasser und Methanol bzw. DMSO für das Zinkion vor /60/, die sich zwischen -10 und -15 kcal/mol bewegen. Wenn die Verwendung beider Lösungsmittel als Modelle zulässig ist, wofür immerhin ähnliche Dielektrizitätskonstante, Polarität, Struktur und Basizität sprechen, müßte das Zinkion auch in acetonischer Lösung eine kleinere Enthalpie als in Wasser haben. (Daß es trotzdem Wasser in der Solvathülle bevorzugt, liegt am dominierenden Einfluß der negativen Transferentropie.)

Mit Hilfe der gemessenen scheinbaren Aktivierungsenthalpien (Tabelle 2) lassen sich die relativen Standardenthalpieprofile aufstellen (Abb. 21).

Tabelle 2: Scheinbare Aktivierungsenthalpien der Durchtrittsreaktion an der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Wasser, Aceton)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

x_w	1	0,67	0,01
$\frac{\Delta H_a^*}{\text{kcal mol}^{-1}}$	$8,1_{-1}^{+1}$	$13,5_{-1}^{+1}$	$9,3_{-1}^{+1}$

Die scheinbare Aktivierungsenthalpie in wäßriger Lösung kann mit der von Hills /10/ angegebenen verglichen werden: Mit KCl als Leitsalz erhielt er einen Wert von 10,2 kcal/mol.

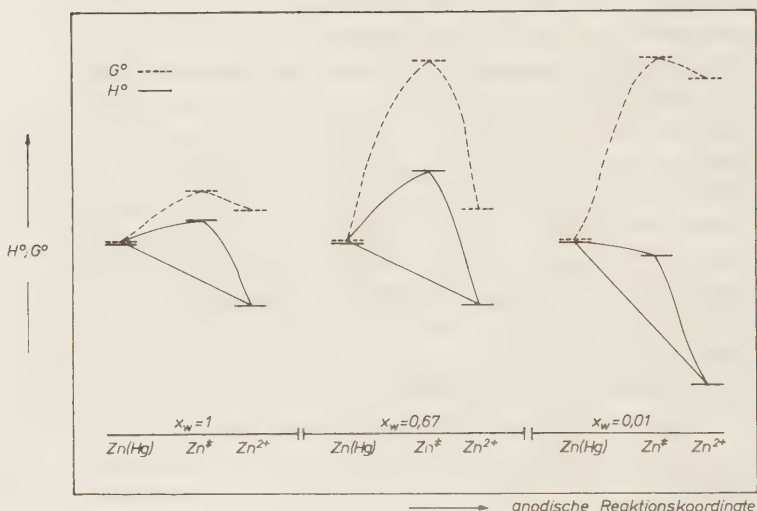


Abb. 21: Relative Profile der Enthalpie und der freien Enthalpie. (H° und G° von $Zn(Hg)$ sind willkürlich gleichgesetzt.)

Da die Enthalpie der Zinkionen angesichts der selektiven Hydratation bei $x_w = 0,67$ nicht viel tiefer als in reinem Wasser liegen kann, befindet sich der Übergangszustand sicherlich auf einem höheren Niveau. Dieser Befund stützt durchaus die aus den Übergangsvolumina geschlossene Forderung nach Hydratation auch des Übergangszustands. Denn die adsorbierten Acetonmoleküle der weiteren Umgebung weisen mit ihrem hydrophoben Ende auf das Zinkhydrat, wenn die Carbonylgruppe ins Lösungsinnere gerichtet ist, und erhöhen den Enthalpieinhalt.

Da die Standardenthalpie des Übergangszustands bei $x_W = 0,67$ so weit über der in acetonischer Lösung liegt, ist auch ausgeschlossen, daß der aktivierte Komplex mit Aceton solvatisiert ist.

Wenn also das Vorzeichen der Transferenthalpie richtig abgeschätzt ist, finden wir mit der Messung der Temperaturabhängigkeit eine gute Bestätigung der strukturellen Eigenschaften des Übergangszustands im Mischsystem, die wir aus den Übergangsvolumina geschlossen haben.

5.2.7 Profile der freien Standardenthalpie

Jaenicke und Schweitzer /7,8/ schlagen zur Interpretation des Austauschstromminimums Energieschemata vor, die das Niveau der gasförmigen Metallionen als Vergleichsbasis haben. Danach bleibt das Zinksolvatniveau bei Acetonzugabe anfangs fast konstant und steigt später an, während der Zustand des aktivierten Komplexes auf Grund der bevorzugten Acetonadsorption sehr schnell seinem Endwert zustrebt.

Ein kinetischer Ansatz für den Durchtritt, der Hin- und Rückreaktion berücksichtigt, liefert das Minimum des Austauschstroms bei mittleren Molenbrüchen, wenn die Geschwindigkeitskonstanten nicht von der Zusammensetzung abhängen.

Die Darstellung der Reaktionsprofile in Größen der freien Standardenthalpie ist damit äquivalent, wenn man annimmt, daß der sterische Faktor als Entropieglied in die freie Enthalpie integriert ist. Das resultierende Bild deckt sich demnach mit dem in /7,8/ (s. Abb. 21).

Das Übergangsniveau kann, anders als das enthalpische, bei keiner Zusammensetzung höher als in Aceton liegen, da andernfalls das System die Wahlfreiheit hätte, mit Aceton einen stabileren Zustand einzunehmen. Andererseits zeigt das hochliegende Enthalpieniveau, daß der Solvat-

charakter an der Phasengrenze bei mittleren Zusammensetzungen nicht mit dem in reinem Aceton übereinstimmen kann. Es ist verbunden mit einem günstigen Entropiebeitrag, der die freie Standardenthalpie unter die des Acetons drückt, was ja in Anbetracht des Mischungscharakters und der selektiven Hydratation nicht verwundert.

5.2.8 Zusammenfassung

Wie die Übergangsvolumina und -enthalpien zeigen, trägt der Übergangszustand bei den meisten Zusammensetzungen des Lösungsmittels die gleichen Moleküle in seiner Koordinationssphäre wie das Kation im Lösungsinnern. Im Gegensatz zu der Annahme von Jaenicke und Schweitzer /7/ tritt also keine Umsolvatation ein.

Die freie Standardenthalpie des Übergangszustands steigt schon bei kleinen Acetongehalten auf den für rein acetonsche Lösungen geltenden Wert, wofür die bevorzugte Acetonadsorption auf dem Amalgam sorgt. Das Übergangsvolumen zeigt bei kleinen Acetongehalten zunächst ein Minimum, steigt dann erneut an, um erst bei hohen Acetongehalten seinen negativsten Wert zu erreichen. Das Minimum bei kleinem Acetongehalt könnte auf einer partiellen Umsolvatation beruhen, möglicherweise verursacht durch eine andere Orientierung des adsorbierten Acetons.

In Systemen mit hohem Acetongehalt liegt ein Teil der Zinkionen assoziiert vor, d.h. je ein Anion steht mit ihnen in intensiver Wechselwirkung. Die Übergangsvolumina sprechen dafür, daß solche Strukturen im aktivierten Komplex erhalten bleiben, wenn nicht gar wegen der kleinen Dielektrizitätskonstanten im Sättigungsbereich die Reaktion über Einzelionen völlig unterbunden wird.

5.3 System Wasser/Ethanol

5.3.1 Partielle Molvolumina der Salze

Der Verlauf der partiellen Molvolumina von 0,7 m Natriumchlorat(VII) und 0,01 m Zinkchlorat(VII) als Funktion des Molenbruchs (Abb. 22) stimmt mit dem in Wasser/Aceton ungefähr überein, was angesichts des ähnlichen Mischverhaltens der reinen Lösungsmittel kaum verwundert.

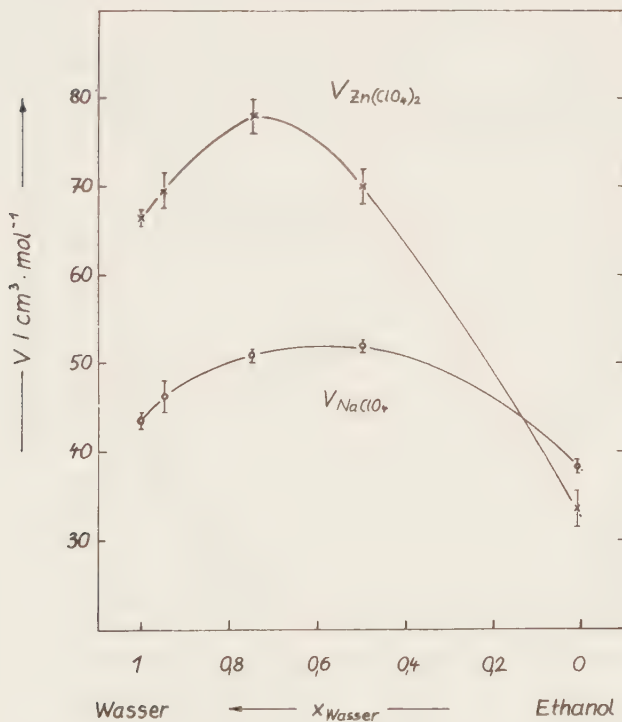


Abb. 22: Partielle Molvolumina von 0,7 m NaClO_4 in Wasser/Ethanol und von 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in 0,7 m NaClO_4 /Wasser/Ethanol

So kann auch die Auftrennung in Ionenanteile nach denselben Prinzipien erfolgen, und die Ergebnisse sind ähnlich (Abb. 23).

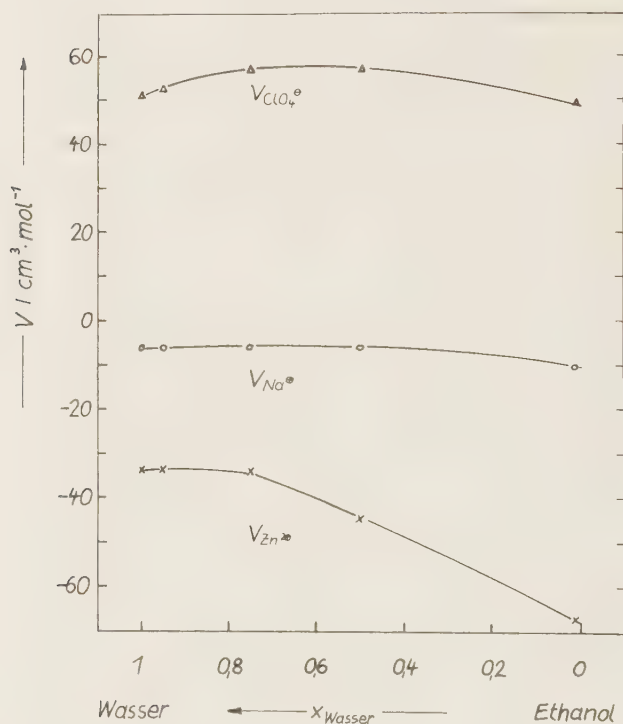


Abb. 23: Partielle Molvolumina von ClO_4^- , Na^+ und Zn^{2+} in Wasser/Ethanol

Insbesondere nimmt das partielle Molvolumen des Zinkions erst bei höherem Ethanolgehalt stark ab. Maßgebend dafür ist die größere Basizität des Wassers, das die Lewis-Säure Zn^{2+} solange überwiegend allein solvatisiert, wie seine Menge ausreicht. Erst danach wird es von den äußeren Solvatbereichen her sukzessive vom schwächer basi-

schen Ethanol abgelöst. Gleichzeitig dringt je ein Gegenion in die nähere Umgebung vor und schwächt die resultierende Elektrostriktion wieder ab.

Die ermittelten partiellen Molvolumina der Einzelionen befinden sich in Übereinstimmung mit der von Zana und Kawaizumi /43/ erhaltenen Skala in ethanolischer Lösung.

5.3.2 Die kinetischen Parameter R_L , C_D , W

Wie in acetonhaltigen Lösungen nimmt die aus dem Lösungswiderstand berechnete spezifische Leitfähigkeit (Abb. 24) bei allen Drucken monoton ab, jedoch in wesentlich stärkerem Ausmaß, wenn man Wasser durch die organische Komponente ersetzt.

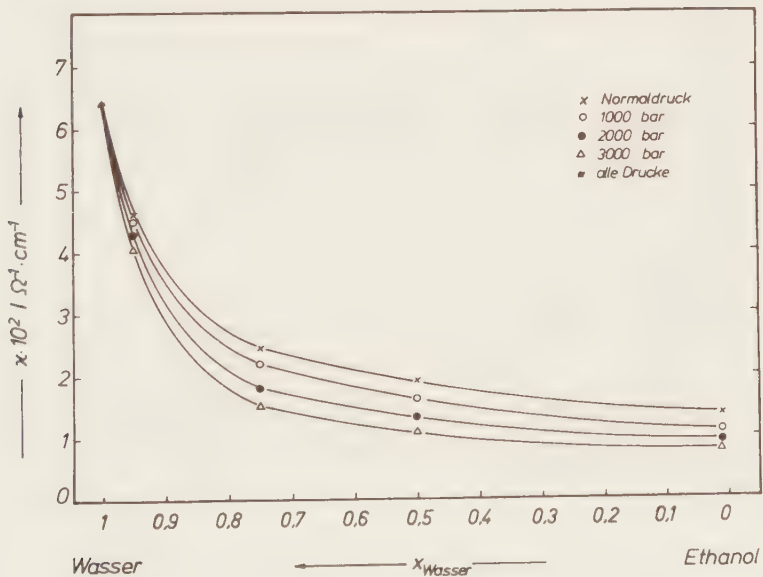


Abb. 24: Spezifische Leitfähigkeit der Lösung von 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ und 0,7 m NaClO_4 in Wasser/Ethanol

Ionenleitfähigkeiten sind in Ethanol generell viel kleiner als in Aceton /61/. Das ist jedoch ein reiner Viskositätseffekt. Nach /62/ ist nämlich die Viskosität von Ethanol gut dreimal so groß wie die von Aceton. Die Druckkoeffizienten der Leitfähigkeit aller ethanolhaltigen Systeme sind negativ, vermutlich ebenfalls aus Viskositätsgründen.

Selektive Ethanoladsorption senkt die Doppelschichtkapazität langsamer als Acetonadsorption im System Wasser/Aceton auf den Endwert ab (Abb. 25).

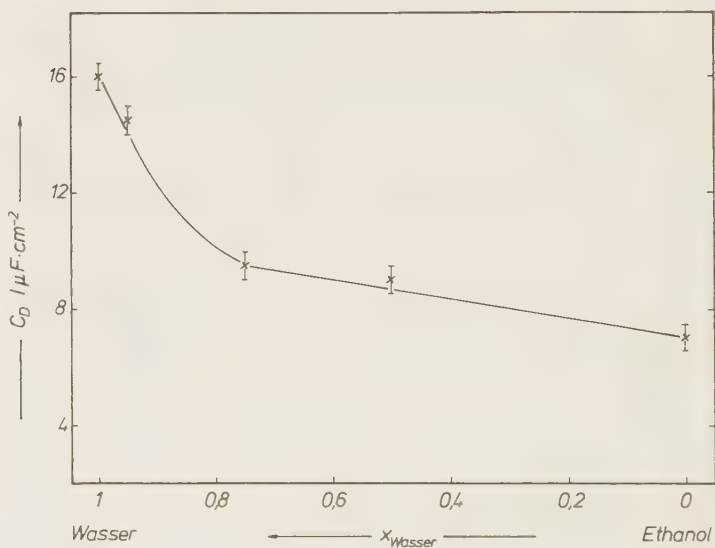


Abb. 25: Doppelschichtkapazität der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Wasser, Ethanol)/ 0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

Ihre Druckabhängigkeit bewegt sich unterhalb der Fehlergrenze.

Die Konstante A der Diffusionsimpedanz nimmt erst in

wasserfreiem Ethanol zu und zeigt nur dort eine deutlich positive Druckabhängigkeit (Tab. 3).

Tabelle 3: Warburgimpedanz der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$
(0,7 m NaClO_4 , Wasser, Ethanol)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

P/bar	1 - 3000				1	1000	2000	3000
x_W	1	0,95	0,75	0,50	0,01	0,01	0,01	0,01
$A/\text{Ohm s}^{-1/2}$	40	35	35	35	50	60	70	80
$\Delta A/\text{Ohm s}^{-1/2}$	± 5	± 5	± 5	± 5	± 10			

Dies stellt einen Hinweis auf Diffusion durch wäßriges Milieu dar, obwohl an der Oberfläche überwiegend Ethanol sitzt.

5.3.3 Durchtrittswiderstand

Aus den Durchtrittswiderständen lassen sich die in Abb. 26 wiedergegebenen Austauschstromdichten berechnen. Sie stimmen mit den Daten von Schweitzer bei Normaldruck /8/ gut überein. Das Minimum liegt um fast zwei Zehnerpotenzen weniger tief als in Wasser/Aceton, verschiebt sich aber wie dort bei höheren Drucken in Bereiche kleineren Wassergehalts. Die erste Beobachtung korrespondiert mit der schwächeren Adsorption der organischen Komponente, die sich schon in der Doppelschichtkapazität äußert, während die zweite wie in acetonhaltigen Systemen auf einer Abnahme der Selektivitätsdifferenz zwischen Elektrode und durchtretendem Ion mit Druckerhöhung beruhen könnte.

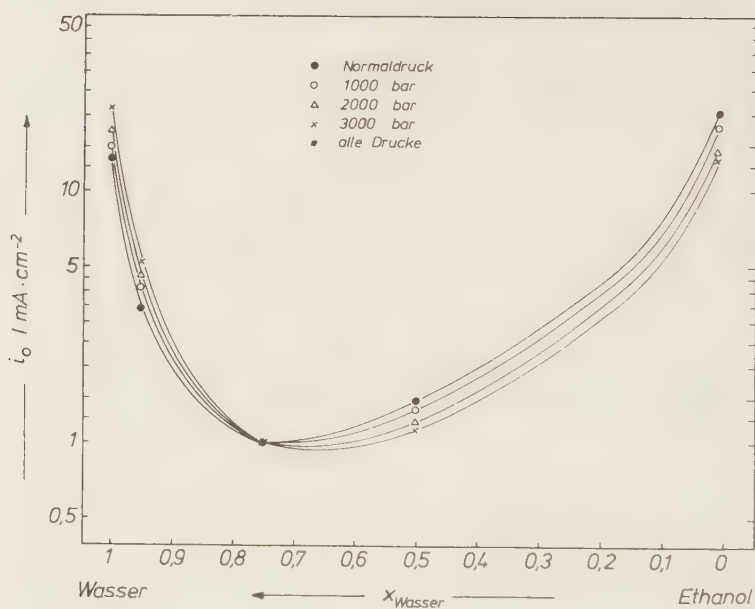


Abb. 26: Austauschstromdichte an der Elektrode $0,01 \text{ m Zn(ClO}_4)_2$ ($0,7 \text{ m NaClO}_4$, Wasser, Ethanol)/
 $0,1 \text{ m Zn(Hg)}$ bei verschiedenen Drucken

Die aus der Druckabhängigkeit der Austauschstromdichten erhaltenen scheinbaren Aktivierungsvolumina (Abb. 27) steigen von $-4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Wasser auf $+3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Ethanol. Das flache Minimum bei $x_W = 0,95$ befindet sich innerhalb der Fehlergrenzen; möglicherweise ist also der gesamte Verlauf monoton.

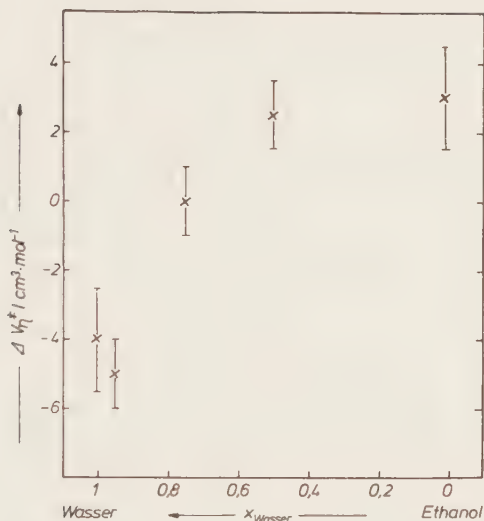


Abb. 27: Scheinbare Aktivierungsvolumina der Durchtrittsreaktion an der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Wasser, Ethanol)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

Mit Hilfe der partiellen Molvolumina der Zinkionen aus Abschnitt 5.3.1 und den weiteren unter 5.2.4 abgeschätzten Beiträgen zum Reaktionsvolumen lassen sich die in Abb. 28 aufgetragenen Übergangsvolumina berechnen. Die negativen Werte deuten wiederum auf einen doppelt geladenen Übergangszustand. Deshalb sind in Abb. 28 die um den Elektronenanteil bereinigten Übergangsvolumina mit aufgenommen, die mit den partiellen Molvolumina der Zinkionen direkt verglichen werden können.

Aus dem Verlauf der Doppelschichtkapazität erkennt man die selektive Ethanoladsorption an der Grenzfläche. Im Gegensatz zum Übergangsvolumen zeigt die Doppelschichtkapazität an der Stelle $x_W = 0,75$ keine Anomalität. Ein vergrößertes Übergangsvolumen könnte somit seine Ursache

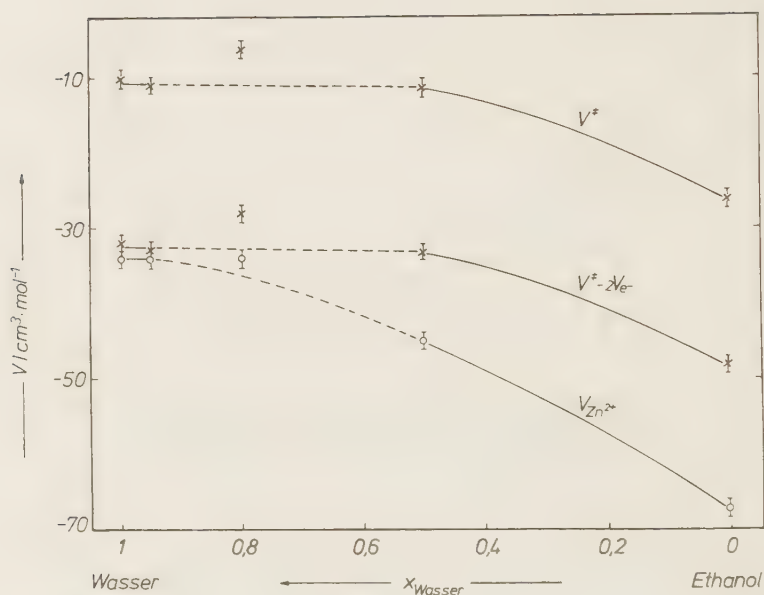


Abb. 28: Effektives und bereinigtes Übergangsvolumen sowie partielles Molvolumen der Zinkionen an der Zinkamalgamelektrode in Wasser/Ethanol

im durchtretenden Zinkion selber haben. In Frage käme nur eine verminderte Effektivladung. Allerdings erscheint es unwahrscheinlich, daß der aktivierte Komplex nur bei einer Lösungsmittelzusammensetzung eine kleinere Ladung trägt, da sich die Konzentration an adsorbiertem **Ethanol** monoton ändert. So könnte man an verstärkte Assoziation

des Übergangszustands denken. Jedoch ist nach Walden-Kurven /8/ in diesem Bereich noch keine nennenswerte Assoziation zu erwarten. Und warum sollte sie dann an einem aktivierten Komplex auftreten, der offensichtlich hydratisiert ist? Eher sollte man wohl annehmen, daß die Anzahl der elektrostringierten Hydratmoleküle durch benachbarte adsorbierte Ethanolmoleküle vermindert wird.

Der Übergangszustand ist bei allen Zusammensetzungen außer $x_W = 0,01$ ganz überwiegend hydratisiert. Im Vergleich zum System Wasser/Aceton bleibt das Minimum des Übergangsvolumens bei $x_W = 0,95$ aus. Bei dieser Zusammensetzung, so erkennt man aus der Doppelschichtkapazität, ist die Grenzfläche noch hauptsächlich mit Wasser bedeckt, sodaß, selbst wenn die wenigen Ethanolmoleküle anders als bei hohen Anteilen auf der Grenzfläche "liegen" sollten, dem Durchtritt in ausreichendem Umfang der Weg über wasserbedeckte Plätze zur Verfügung steht.

Im Minimum der Austauschstromdichte bei $x_W = 0,75$ ist, im Gegensatz zu den acetonhaltigen Systemen, die Doppelschichtkapazität noch nicht auf den Endwert abgefallen: es befindet sich noch ein beträchtlicher Anteil Wasser auf der Grenzfläche. So kann der Übergangszustand relativ problemlos Hydratcharakter annehmen. Dementsprechend hat die Austauschstromdichte nur um eine Zehnerpotenz abgenommen.

Auch im Falle der 1:1-Mischung, also jenseits des Austauschstromminimums, ist der Übergangszustand zumindest vorwiegend hydratisiert. Ethanol dringt in die äußeren Solvatschichten vor, und zwar im Lösungsinnern wie im Übergangszustand, wobei es die Elektrostriktion verstärkt. Die freie Enthalpie der solvatisierten Ionen nimmt zu, sodaß der Aktivierungsberg kleiner wird.

In rein ethanolischen Lösungen muß der Übergangszustand ethanolsolvatisiert sein, wodurch das Übergangsvolumen verkleinert ist. Wieso ist aber die Austauschstromdichte

größer als in Wasser, obwohl der Übergangszustand ungünstiger liegt? Offenbar läßt sich das nur durch ein noch stärkeres Ansteigen der freien Enthalpie der Zinkionen verstehen: ihre Affinität zum Alkohol ist noch kleiner als die des Übergangszustands, Wasser steht aber nicht zur Verfügung.

Außerdem befinden sich Zinkion und Übergangszustand vermutlich in assoziativer Wechselwirkung mit dem Anion.

5.3.4 Zusammenfassung

Der Übergangszustand ist doppelt geladen und hat bei jedem Mischverhältnis etwa die gleichen Moleküle in seiner Solvatumgebung wie die Zinkionen im Lösungsmittel. Umsolvatation findet also nicht statt. Jedoch ist in reinem Ethanol ein größerer Anteil der Solvathülle abgestreift oder der Assoziationsgrad nimmt an der Phasengrenze zu und schwächt die Elektrostriktion.

Im Vergleich zu den acetonhaltigen Systemen reichert sich die organische Komponente an der Grenzfläche in geringerem Umfang an, wodurch das i_o -Minimum an Signifikanz verliert.

5.4 System Aceton/Ethanol

In den Abschnitten 5.2 und 5.3 wurden Analogien wie charakteristische Unterschiede der Elektrodenreaktion in aceton- bzw. ethanolhaltigen Lösungen erläutert. Die Ergebnisse lenken das Interesse auf die Frage, wie beide Lösungsmittel in Konkurrenz miteinander die Vorgänge beeinflussen. Denn ihre Eigenschaften sind sich im Vergleich zu denen des Wassers relativ ähnlich.

5.4.1 Partielle Molvolumina der Salze

Die partiellen Molvolumina von 0,7 m Natriumchlorat(VII) in Aceton/Ethanol und von 0,01 m Zinkchlorat(VII) in 0,7 m NaClO_4 /Aceton/Ethanol sind in Abb. 29 aufgetragen. In allen Mischungen ist ein Restwassergehalt von ca. 1 Molprozent anwesend.

Der monotone Verlauf der Natriumchlorat(VII)-Kurve entspricht einfachen Vorstellungen, die von der ähnlichen Dielektrizitätskonstanten ausgehen. Dagegen ist das tiefe Minimum der Zinkchlorat(VII)-Kurve völlig überraschend. Es wurde daher mehrfach überprüft. Dabei zeigte sich eine empfindliche Abhängigkeit von Feuchtigkeits Spuren: Verdreifachung des Wassergehalts erhöhte das partielle Molvolumen in den Lösungsmittelmischungen um ca. 30 bis 40 cm^3/mol , während es in den reinen Systemen praktisch unverändert blieb.

Der Vergleich beider Kurven führt zu dem Schluß, daß nur das Zinkion für die Abnormität verantwortlich sein kann. Die formale Auftrennung in Ionenbeiträge gelingt daher relativ einfach (Abb. 30), wobei die Abnahme zwischen $x_A = 0,5$ und 0,25 angesichts der Wasserempfindlichkeit der Meßwerte nicht sicher sein dürfte.

Zur Interpretation des Minimums suchen wir Eigenschaften, die das Zinkion auszeichnen, nur im Zusammenwirken mit

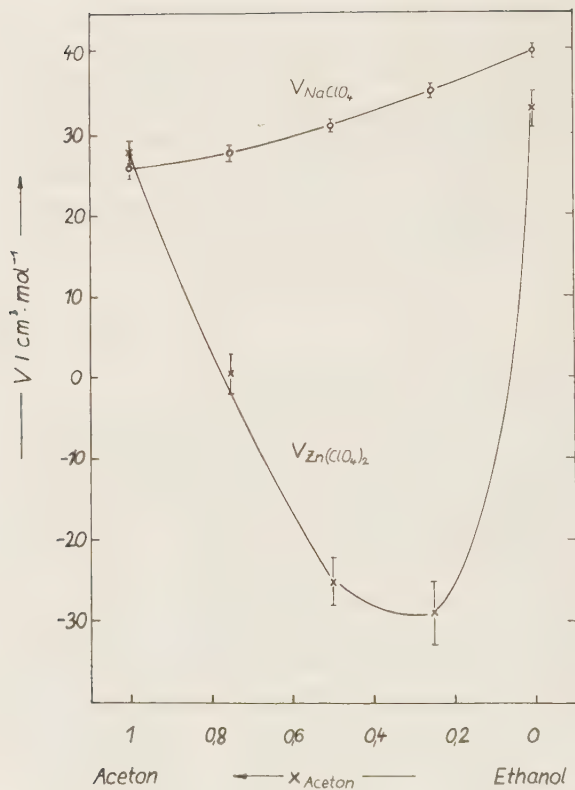


Abb. 29: Partielle Molvolumina von 0,7 m NaClO_4 in Aceton/Ethanol und von 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in 0,7 m NaClO_4 /Aceton/Ethanol

beiden Lösungsmitteln zur Geltung kommen und sehr wasserempfindlich sind. Zunächst könnte man wegen der doppelten Ladung an eine stärkere Ionenassoziation denken. Dann müßte aber wegen der schwächeren elektrostriktiven Kraft von Ionenpaaren der Effekt gerade umgekehrt sein. Also Abnahme des Assoziationsgrads? Schon in Abschnitt 5.2 wurde eingeräumt, daß das partielle Molvolumen von

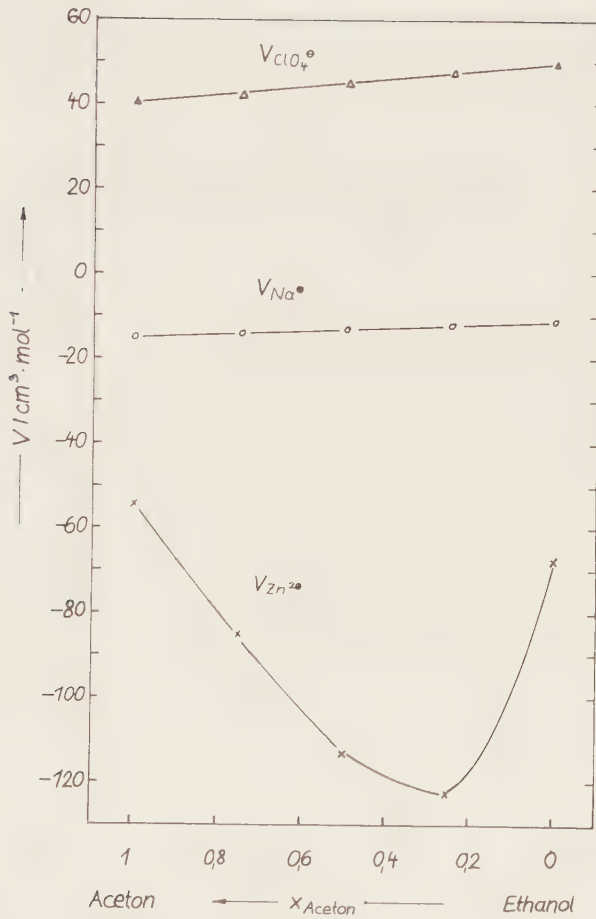


Abb. 30: Partielle Molvolumina von ClO_4^- , Na^+ und Zn^{2+} in Aceton/Ethanol

Zinkionen, besonders in organischen Systemen, einen Mittelwert aus verschiedenen Beiträgen darstellen könnten, unter denen auch Assoziante bzw. Ionenpaare eine Rolle spielen sollten. Es wäre vorstellbar, daß solche

Assoziat sowohl in Aceton als auch in Ethanol auftreten (/48/ und /50/ nennen kleinere Assoziationskonstanten für 1:1-Elektrolyte in Ethanol als in Aceton), wenn vielleicht auch in Ethanol zu einem kleineren Prozentsatz.

Der Anteil an Assoziaten könnte in den Gemischen drastisch abnehmen, wenn Zinkchlorat(VII) heteroselektiv solvatisiert. Einen solchen Effekt beobachteten Sacks und Fuoss /63/ bei Leitfähigkeitsmessungen von Tetrabutylammoniumbromid in Methanol/Methylethylketon-Gemischen, also einem völlig andersartigen Salz in einem durchaus ähnlichen Lösungsmittelsystem. Bei mittleren Zusammensetzungen durchläuft die nach der Fuoss-Onsager-Gleichung ermittelte Assoziationskonstante ein Minimum.

Das veranlaßte uns, die relative Leitfähigkeit von 0,01 m Zinkchlorat(VII) in Aceton/Ethanol zu untersuchen (Abb. 31).

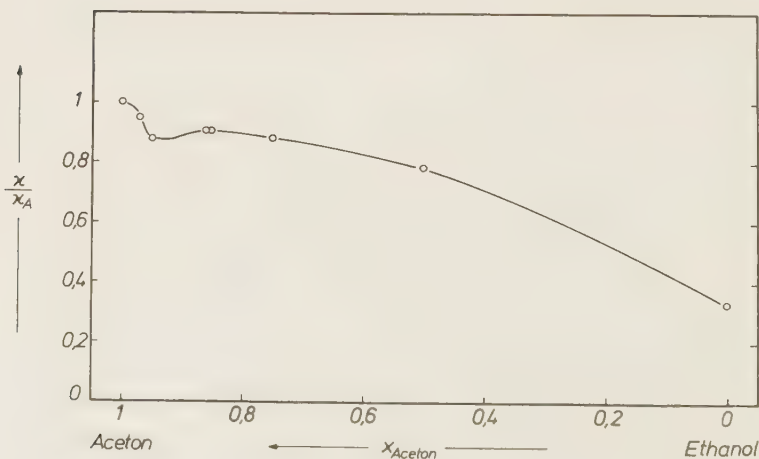


Abb. 31: Relative Leitfähigkeit von 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ in Aceton/Ethanol bei 20 °C und 1 bar

In der Tat ergibt sich ein, wenn auch schwaches, Zwischenmaximum, und insgesamt fallen die Werte langsamer ab als für gelöstes Natriumchlorat(VII) (siehe Abb. 32), bei einer fast linearen Fluiditätsabnahme /7,8/. Der Verlauf stützt die These vom Assoziationsminimum, dessen Ursache auswählende Solvation sein könnte, durchaus, wenngleich das Leitfähigkeitsmaximum nicht sehr prägnant ausfällt. Es beruht aber mit Sicherheit nicht auf Meßfehlern.

Mit dieser Vorstellung ergibt sich das folgende Gesamtbild:

In den reinen Lösungsmitteln Aceton bzw. Ethanol wird die starke elektrostriktive Volumenkontraktion zum Teil durch Assoziation der Ionen aufgehoben. In Gemischen beider Lösungsmittel unterliegt das Zinksalz der heteroselektiven Solvation, deren Vorzugsrichtung hier noch offen bleiben kann. Dadurch wird die Assoziation zurückgedrängt, und die Elektrostriktion kommt voll zur Geltung. Die starke Volumenzunahme bei Zugabe kleiner Mengen Wasser erklärt sich mit der bekannten selektiven Hydratation und der damit verbundenen Abschwächung der Elektrostriktion, die jedoch in den reinen Lösungsmitteln wegen der einsetzenden Dissoziation nicht so sehr ins Gewicht fällt.

Eine andere Deutung des Minimums geht vom Lewis-Säurecharakter des Zinkions aus, der in der organischen Synthese zu katalytischen Zwecken benutzt wird. Mit Lewis-Säuren läßt sich bekanntlich die Polarität der Carbonylgruppe verstärken. Dadurch wird ihr C-Atom dem nukleophilen Angriff besser zugänglich. Manche Carbonylverbindungen bilden nach diesem Mechanismus mit Alkoholen Halbacetale und schließlich Acetale, wenn eine starke Säure zugegen ist. Die Acidität der Zinkionen reicht für die Umsetzung nicht aus. Trotzdem könnte man sich vorstellen, daß strukturelle Vorstufen der Halbacetale in der Lösung vorliegen und den Raumbedarf reduzieren. Die Zinkionen wären Aceton-solvatisiert. Die Wasserempfind-

lichkeit folgt wieder zwanglos aus der selektiven Hydratation, die die Ausbildung der Halbacetalvorstufen unterbindet.

Die erstgenannte Interpretation ist wohl vorzuziehen, denn ein ähnlicher Effekt in einem ähnlichen System ist bekannt, ohne daß dort die Ionen Lewis-Säurencharakter hätten. Darüberhinaus ist wohl Ethanol stärker basisch als Aceton /64/, sodaß die Zinkionen nach der Säure-Basen-Theorie zum größten Teil von Ethanol solvatisiert sein sollten. Wenn aber die Halbacetalvorstufe doch vorliegen sollte, bliebe ungewiß, ob sie ein kleineres Volumen einnimmt.

5.4.2 Die kinetischen Parameter R_L , C_D , W

Die aus dem Lösungswiderstand berechnete spezifische Leitfähigkeit (Abb. 32) ändert sich mit dem Ethanolge-

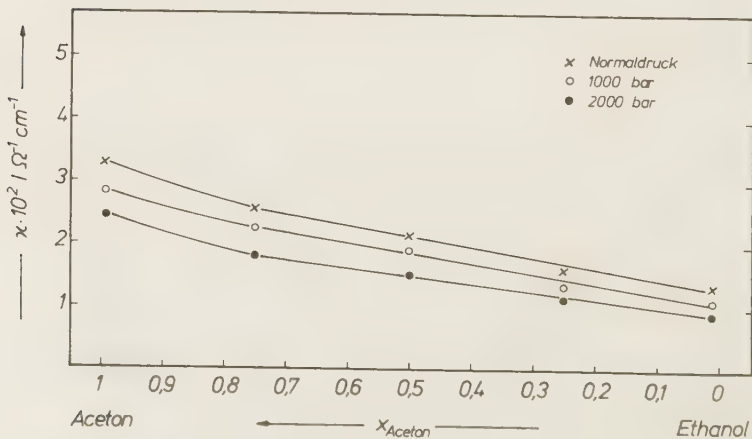


Abb. 32: Spezifische Leitfähigkeit der Lösung von 0,01 m $Zn(ClO_4)_2$ und 0,7 m $NaClO_4$ in Aceton/Ethanol

halt, determiniert durch die Eigenschaften des Natriumchlorat(VII), bei jedem Druck nahezu linear. Die Abnahme auf ein Drittel deckt sich mit Literaturangaben für Natriumjodid /65/ und ist eine Folge der zunehmenden Viskosität. Ebenso dürfte der negative Druckkoeffizient Viskositätsänderungen widerspiegeln. Der Assoziationsgrad ändert sich im gesamten Mischbereich kaum, das Salz scheint nicht heteroselektiv zu solvatisieren.

Die Änderung der Doppelschichtkapazität liegt nahezu innerhalb der Fehlerbreite (Abb. 33). Ihr Verlauf ist wohl monoton. An welcher Stelle die größte Änderung auftritt, entzieht sich der Beobachtung, sodaß eine selektive Adsorption nicht nachgewiesen ist. Ebensowenig konnte eine Druckabhängigkeit der Doppelschichtkapazität nachgewiesen werden.

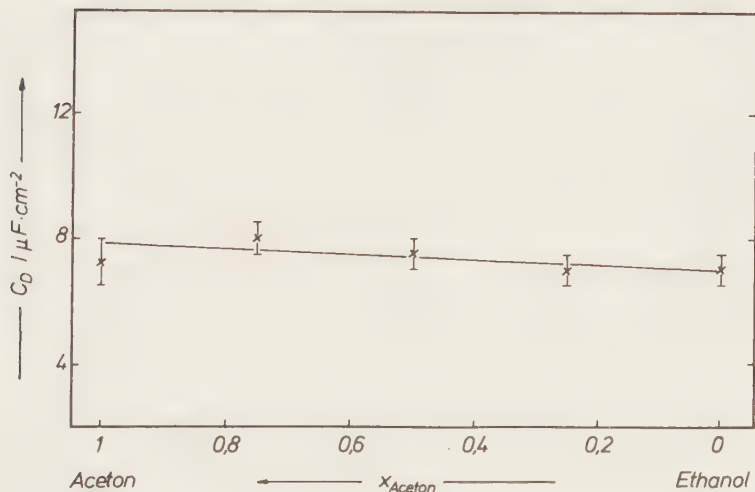


Abb. 33: Doppelschichtkapazität der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Aceton, Ethanol)/ 0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$

Die Diffusionsimpedanz nimmt von Aceton zu Ethanol monoton zu (Tab. 4), und nur in reinem Ethanol ist sie deutlich abhängig vom hydrostatischen Druck (s. Abschn. 5.3.2).

Tabelle 4: Warburgimpedanz der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Aceton, Ethanol)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$ bei 1 bar, 20 °C

x_A	1	0,75	0,5	0,25	0
$A/\Omega \text{m s}^{-1/2}$	35 $\pm$ 5	35 $\pm$ 5	35 $\pm$ 5	40 $\pm$ 5	50 $\pm$ 5

5.4.3 Durchtrittswiderstand

Die aus den Durchtrittswiderständen berechneten Austauschstromdichten sind in Abb. 34 wiedergegeben. Ihre Werte

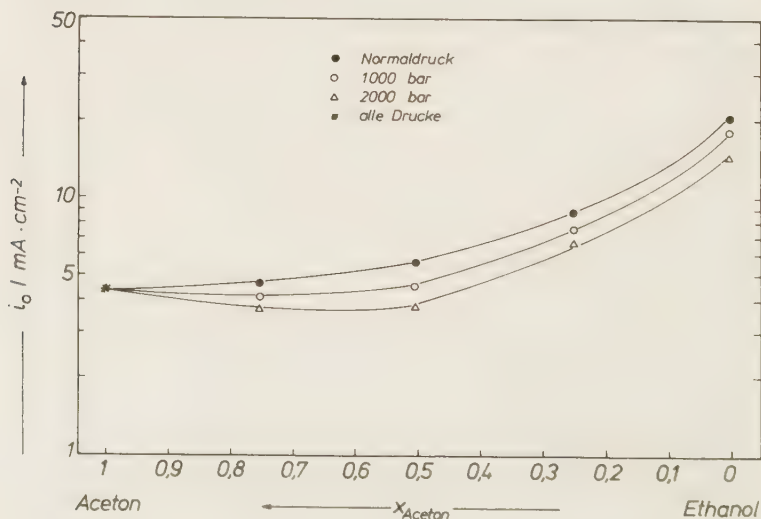


Abb. 34 : Austauschstromdichte an der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Aceton, Ethanol)/0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$ bei verschiedenen Drucken

bei Normaldruck decken sich nach Berücksichtigung der Unterschiede in den Konzentrationen der durchtrittsfähigen Species ungefähr mit den von Schweitzer /8/ genannten.

Im Gegensatz zu den wasserhaltigen Systemen ist, wenigstens bei Normaldruck, kein Minimum vorhanden. Auffällig ist der flache Kurvenverlauf bei kleinem Ethanolzusatz und der steile Anstieg im Bereich hoher Ethanolgehalte, wie die Darstellung mit einer linearen i_o -Skala verdeutlicht (Abb. 35).

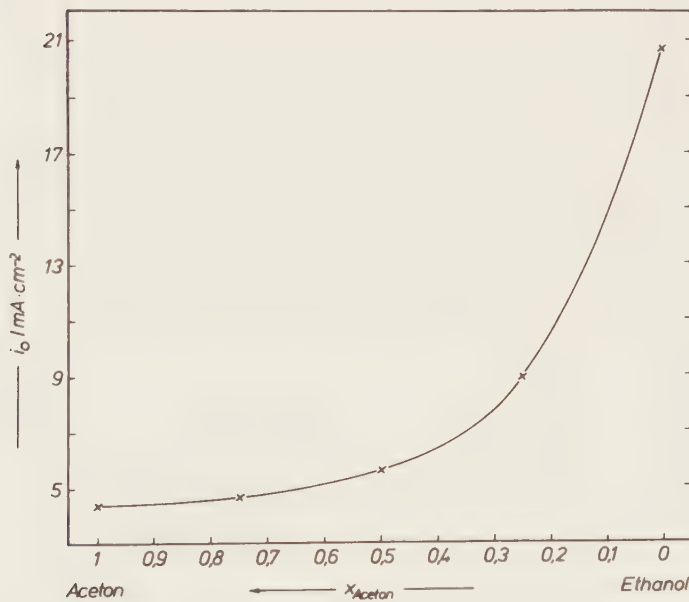


Abb. 35 : Austauschstromdichte an der Elektrode 0,01 m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (0,7 m NaClO_4 , Aceton, Ethanol)/ 0,1 m $\text{Zn}(\text{Hg})$ bei 1 bar, lineare i_o -Skala

Erste Interpretationen /7,8/ vermuteten, wegen der ähnlichen Dielektrizitätskonstanten beider Lösungsmittel bestünde keine Selektivitätsdifferenz zwischen Zinkionen und Elektrode. Warum verläuft dann die Kurve nicht linear? In der Tat scheint doch die Konstanz bei Ersatz von Aceton durch Ethanol darauf hinzudeuten, daß sich die für den Übergangszustand maßgeblichen Verhältnisse kaum ändern. Das hieße erstens selektive Acetonsolvatation des Übergangszustands, zweitens sollten auch die Zinkionen im Lösungsinnern bevorzugt mit Aceton solvatisieren.

Für eine selektive Adsorption von Aceton auf der Elektrode spricht ein Vergleich der Doppelschichtkapazitätskurven in Wasser/Aceton und Wasser/Ethanol. Im ersten Fall sinkt nämlich die Kapazität viel schneller auf den Endwert, m.a.W. die Elektrode bevorzugt Aceton gegenüber Wasser stärker als Ethanol gegenüber Wasser. Daraus folgt auch die bevorzugte Adsorption von Aceton gegenüber Ethanol in (fast) wasserfreier Umgebung; denn die Anreicherung geht nach Gibbs einher mit einer Abnahme der Grenzflächenspannung, die somit bei Acetonbedeckung noch kleiner sein sollte als bei Ethanolbedeckung.

Darüberhinaus ergaben Messungen der freien Adsorptionsenthalpie von Dibutylketon und n-Butanol /58,59/ die stark bevorzugte Anlagerung der Carbonylverbindung.

Bevorzugte Acetonsolvatation der Zinkionen folgt aus der (als unwahrscheinlich eingeschätzten) Interpretation der partiellen Molvolumina in Strukturen von Halbacetalvorstufen. Andererseits ist nicht auszuschließen, daß ethanolsolvatisierte Zinkionen, die von Säure-Base-Betrachtungen nahegelegt werden, "zufällig" zur gleichen Austauschstromdichte führen.

Zur Klärung der Frage sollen die Übergangsvolumina untersucht werden. Möglicherweise können sie Aufschluß über die strukturellen Eigenschaften des aktivierten Komplexes geben.

Die scheinbaren Aktivierungsvolumina durchlaufen ein flaches Maximum (Abb. 36), die Übergangsvolumina dagegen ein scharfes Minimum (Abb. 37).

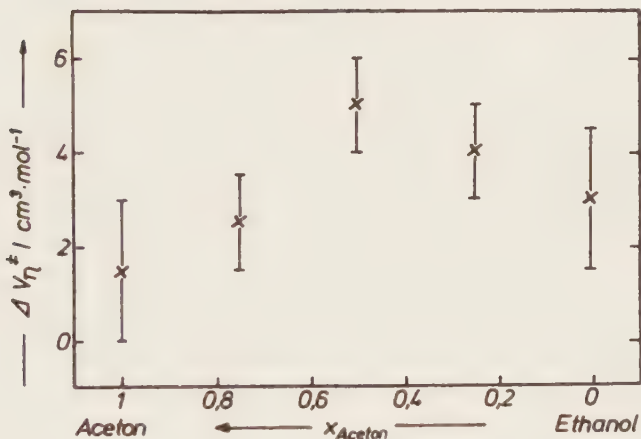


Abb. 36: Scheinbare Aktivierungsvolumina an der Zink-amalgamelektrode in Aceton/Ethanol

In den vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß an der acetonischen und an der ethanolischen Elektrode doppelt geladene Zinkionen den Übergangszustand formen. Entsprechende Überlegungen gelten für Elektroden in Gemischen beider Lösungsmittel wegen der noch kleineren effektiven Übergangsvolumina, die aus diesem Grunde um den Beitrag von zwei Elektronen bereinigt werden (Abb. 37).

Der so erhaltene Kurvenverlauf ist praktisch ausschließlich von den partiellen Molvolumina der Zinkionen bestimmt, da die Änderung des scheinbaren Aktivierungs-

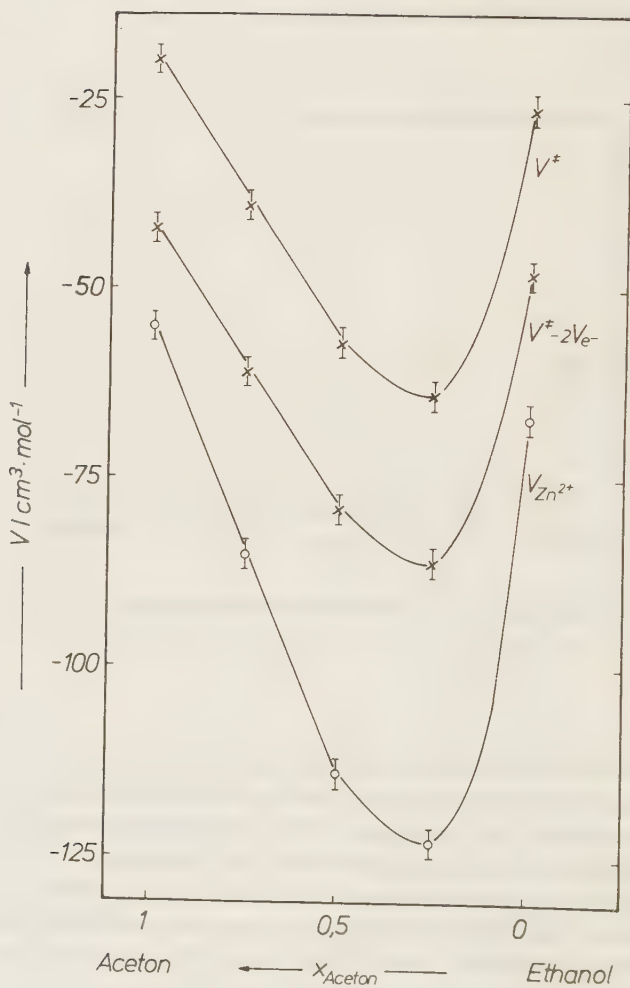


Abb. 37: Effektives und bereinigtes Übergangsvolumen sowie partielles Molvolumen der Zinkionen an der Zinkamalgamelektrode in Aceton/Ethanol

volumens unter deren Fehlergrenze fällt. Daraus erhellt, daß der Übergangszustand einen ähnlichen, lediglich in der Koordinationszahl reduzierten Solvatcharakter haben sollte wie die Zinkionen im Lösungsinnern, wenn nicht, schon wieder "zufällig", ein anderer Solvatzustand den gleichen Volumeneffekt aufweist.

Angesichts der bevorzugten Acetonadsorption verbleiben die folgenden Möglichkeiten:

a) Das Zinkion ist acetonsolvatisiert; sein kleines partielles Molvolumen resultiert aus der Halbacetal-Vorstufe, die auch im Übergangszustand nicht grundlegend verändert wird. Unwahrscheinlich, daß die Grenzschicht so ein komplexes Gebilde zuläßt.

b) Das Zinkion ist ethanololvatisiert. Dafür sprechen Basizität und Abschätzungen der ionalen freien Solvationsenthalpie /66/. Sein kleines partielles Molvolumen ergibt sich aus der durch heteroselektive Solvation zurückgedrängten Assoziation. In diesem Fall würde der Strom nur über ethanolbesetzte Plätze fließen, denn an den acetonbesetzten könnten sich u.U. Assoziate bilden, weil homoselektiv solvatisiert wäre, d.h. das Übergangsvolumen sollte größer sein. Es wäre unwahrscheinlich, daß dann angesichts der kleinen Anzahl ethanolbesetzter Plätze kein Austauschstromminimum erscheint.

c) Wegen der offensichtlichen Unzulänglichkeiten beider Interpretationsversuche ziehe ich eine weitere Variante vor:

Phasengrenze und Zinksolvathülle tragen bevorzugt Aceton*. Trotzdem ist für das Minimum der partiellen Molvolumina nicht eine Halbacetal-Vorstufe verantwortlich,

* Nach NMR-Messungen in Aceton/Methanol /67/ bevorzugen Magnesiumionen Methanol als Solvat. Ein Analogieschluß ist in Anbetracht der Unterschiede in den Lösungsmiteleigenschaften zwischen Methanol und Ethanol nicht ohne weiteres erlaubt.

sondern die Abnahme des Assoziationsgrads. Ob die Anionen, wie oben vermutet, ebenfalls mit Aceton, oder, wie ein Vergleich der freien Solvationsenthalpien von Natriumjodid in Aceton und Ethanol nahelegt /61/, von Ethanol solvatisiert sind, ist an dieser Stelle ohne Belang. Jedenfalls sind die Anionen in den äußeren Solvatschalen des Zinkions durch Ethanol verdrängt worden, die Assoziation also zurückgedrängt. So wäre auch verständlich, warum Acetonzusatz zur ethanolischen Lösung das partielle Molvolumen des Zinksalzes sehr schnell verkleinert: Das Aceton dringt sofort in die Koordinationshülle der Zinkionen. Umgekehrt vermindert Ethanolzusatz zur acetonischen Lösung die Assoziation langsam, weil es mit einem großen Anionenüberschuß um die äußeren Solvatplätze konkurriert.

Der Durchtritt erfolgt weitgehend über acetonbesetzte Plätze mit kleinem Volumeneffekt, weil die Struktur des Übergangszustands von der des Grundzustands nicht qualitativ unterschieden ist. Erst ein hoher Ethanolgehalt läßt den Austauschstrom ansteigen, da zusehends ethanolische Umgebung in Lösung und Phasengrenze das Geschehen bestimmt.

Im Lichte dieser Interpretation hat man anzunehmen, daß die Durchtrittsreaktion in reinem Aceton bzw. Ethanol wegen ihres positiven Volumeneffekts wenigstens partiell über die Assoziate abläuft, d.h. im Übergangszustand befinden sich Anionen in Wechselwirkung mit den Zinkpartikeln.

Eine ähnliche Schlußfolgerung ziehen Miles und Gerischer /9/ aus der Abhängigkeit des Redoxpotentials und der Austauschstromdichte von der Chlorat(VII)-Konzentration in propanolischen Lösungen. Soweit das Anion in großem Überschuß vorhanden ist, geht seine Konzentration mit der Reaktionsordnung eins in die Durchtrittskinetik ein. Dagegen konkurriert bei kleinen Anionenkonzentrationen das nicht-assoziierte Zinkion um den Durchtritt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Übergangszustand im fast wasserfreien System Aceton/Ethanol durchweg eine ähnliche Umgebung hat wie das Zinkion im Lösungsinnern. Aceton scheint stets bevorzugt zu sein. Lediglich in reinem Aceton und reinem Ethanol als Lösungsmittel dürfte das Anion in der Koordination mit beteiligt sein.

5.5 Vergleich der Verhältnisse in den verschiedenen Systemen

Übereinstimmendes Merkmal des Übergangszustands in den drei untersuchten Lösungsmitteln und ihren binären Mischungen ist nach den vorausgehenden Untersuchungen seine doppelte Ladung bei gleichzeitigem Abbau der Solvathülle auf der Elektrodenseite.

Es erscheint einleuchtend, daß eine solche Struktur den Zustand maximaler Energie darstellt, denn ein Teil der Solvationsenergie ist verloren, ohne daß das Zinkion schon vom Elektronengas des Amalgams erfaßt wäre. Der weitere Solvatabbau vollzieht sich durch Energiekompensation in Form der Wechselwirkung mit dem Amalgam.

In nahezu allen Fällen scheint der Solvat- und Assoziationscharakter des Zinkions, wie er im Lösungsinnern vorliegt, auch im Übergangszustand erhalten zu bleiben, selbst wenn die Adsorptionsschicht auf der Amalgamoberfläche eine Umsolvatation nahelegt.

Einzige Ausnahme sind, wie schon die starke Druckabhängigkeit des Austauschstroms vermuten läßt, Mischungen von Wasser mit wenig Aceton (s. Kap. 5.2.5). Offensichtlich ist hier die partielle Umsolvatation begünstigt, vielleicht aus Gründen der speziellen Struktur der Adsorbatschicht.

Ansonsten sind in wasserhaltigen Systemen hydratisierte Zinkionen Träger der elektrochemischen Reaktion. In rein acetonischen und ethanolischen Lösungen ist ein Anion während des gesamten Ablaufs näher an das Zinkion gebunden, wenngleich wohl beide noch durch Solvatmoleküle getrennt sind. Diese Assoziation ist im Gemisch beider organischer Komponenten wieder aufgehoben, indem beide Ionen wenigstens zum Teil heteroselektiv solvatisiert sind. Vermutlich bevorzugt das Zinkion in der ersten Solvatschicht Aceton, während in größerem Abstand Ethanol die Anionen verdrängt.

6. Einstufige Durchtrittsreaktion oder Konsekutivmechanismus?

Alle gemessenen Impedanzspektren ließen sich mit einem einstufigen Durchtritt des doppelt geladenen Zinkions deuten. Da jedoch in der Literatur immer wieder ein Konsekutivdurchtritt vorgeschlagen wird /1,4-669,70/, soll an dieser Stelle diskutiert werden, welche Bedingungen erfüllt sein müßten, damit ein Konsekutivmechanismus in den Spektren wie ein gewöhnlicher Einstufendurchtritt erscheint.

Abb. 38 zeigt exemplarisch Impedanzspektrogramme, wie sie der in Kap. 4.2 abgeleiteten Ersatzschaltung für Konsekutivreaktionen entsprechen. Daraus sind die drei Grenzfälle zu ersehen, in denen die obere Stufe nicht mehr erfaßt wird:

- a) Die obere Stufe kommt bei Frequenzen unterhalb 10 Hz. (Übergang Kurve 2-1-4).
- b) Die obere Stufe wird von der unteren verschluckt. Das obere Plateau wäre die Summe aus R_L , R_D und R_2 . (Übergang Kurve 1-2-3).
- c) Beide Stufen liegen im Meßbereich, eine ist aber so klein, daß die Meßgenauigkeit nicht ausreicht. (Übergang Kurve 2-4).

zu a):

In diesem Fall müßte die Adsorptionskapazität C_2 größer als 10 000 μF sein. Dies wäre bei deutlich verschiedenen Einzelaustauschstromdichten nach (16) nur durch eine mehratomige Deckschicht an Zwischenprodukt zu erreichen, sicherlich eine irrealen Annahme, die schon den Voraussetzungen der abgeleiteten Ersatzschaltung widerspricht. Nur wenn sich beide Einzelaustauschstromdichten um weniger als ein Prozent unterschieden, ergäbe sich ein derart großes C_2 auch bei kleiner Bedeckung. Kein Autor nimmt jedoch diesen Fall an.

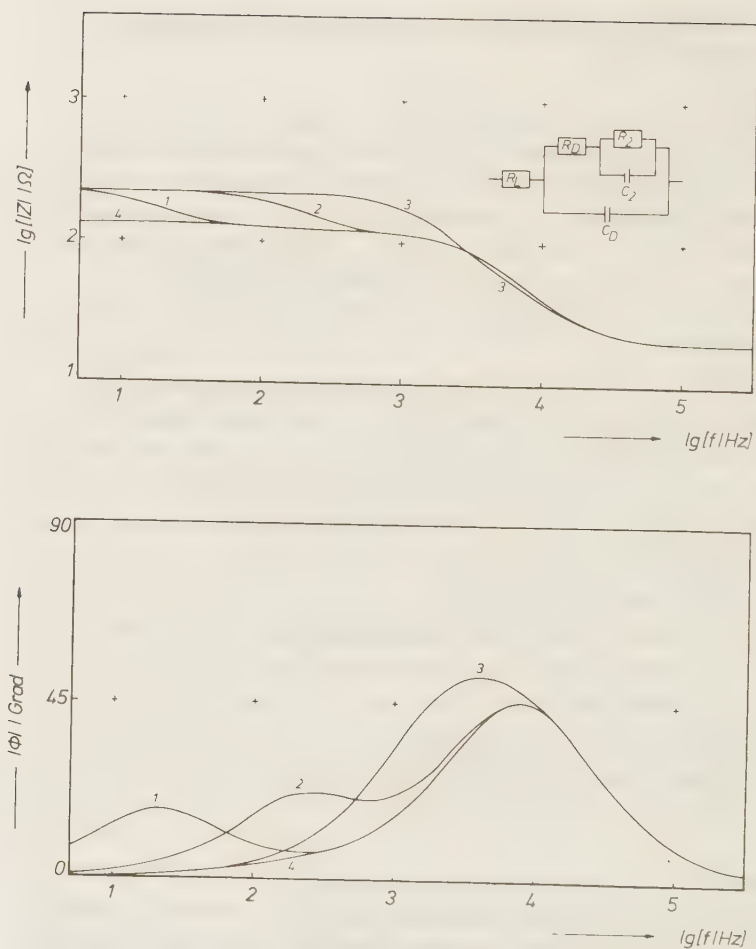


Abb. 38: Theoretische Impedanz- und Phasenwinkelspektren von Elektroden mit Konsekutivdurchtritt bei fallender Adsorptionskapazität (1-2-3) bzw. fallendem Adsorptionswiderstand (2-4)

zu b):

C_2 müßte kleiner sein als die Doppelschichtkapazität C_D , entsprechend einer sehr geringen stationären Bedeckung mit Zwischenprodukt, wie man sie ja durchaus erwarten sollte. Dann wäre der gemessene vermeintliche Durchtrittswiderstand in Wirklichkeit die Summe aus R_D und R_2 , für die sich zeigen läßt, daß sie mit einer Serienschaltung von $R_{D1}/4$ und $R_{D2}/4$, also Größen, die den beiden Einzeldurchtrittswiderständen proportional sind, äquivalent ist. Die beobachtete Druckabhängigkeit würde sich aus Beiträgen beider Teilschritte zusammensetzen, die nicht ohne weiteres einzeln zu bestimmen sind.

Die Frage, ob bei so kleinen Zwischenproduktkonzentrationen ($m_{N_L} < 10^{12}/\text{cm}^2$) noch eine relativ schnelle Reaktion stattfinden könnte, wäre nur mit Hilfe von Theorien zu diskutieren, die spezielle Modellannahmen für die Elektrodenreaktion machen wie z.B. die Marcus-Theorie /68/, selbst aber in ihrem gegenwärtigen Zustand noch Größen enthalten, die grober Abschätzung bedürfen.

Immerhin ist dieser Fall nicht völlig auszuschließen.

zu c):

Diese Annahme könnte sich nach (14) und (15) aus zwei verschiedenen Ursachen ergeben: Wenn beide Austauschstromdichten gleich sind, wird R_2 null. Nachweisbar bleibt R_2 , solange es nicht kleiner als 5% von R_D ist. Dazu müssen sich die beiden Einzelaustauschstromdichten mindestens um den Faktor 2 unterscheiden, wie man mit Hilfe der Beziehungen (14) und (15) zeigen kann.

Andererseits verschwindet R_D gegenüber R_2 , wenn die beiden Teilschritte stark unterschiedliche Austauschstromdichten besitzen. Ist zugleich C_2 größer als C_D , kann man auf dem R_L -Plateau eine Stufe erwarten, die nicht mehr nachweisbar ist, wenn sich die Einzelaustauschstromdichten mindestens um den Faktor 70 unterscheiden. Die beobachtete Stufe ergäbe sich aus C_2 .

Aus Messungen an zinkfreien Systemen wissen wir aber, daß das erhaltene C durchaus mit der Doppelschichtkapazität übereinstimmt. C_2 würde also in diesem Fall einen ähnlichen Wert annehmen, und das in allen Lösungsmitteln. Sehr unwahrscheinlich!

Zusammenfassend behalten nur zwei Fälle eine gewisse Plausibilität:

Wenn C_2 größer ist als C_D , müssen die Einzelaustauschstromdichten ganz ähnlich sein. Dies behauptet jedoch keiner der Autoren /1,4,5,6/, die einen Konsekutivmechanismus vorschlagen. Ihre Angaben schwanken zwischen 5 und 30 für das Austauschstromverhältnis; allerdings differieren die Meßbedingungen hinsichtlich Anion, Leitsalzkonzentration und -art doch recht erheblich.

Zum andern könnte C_2 kleiner sein als C_D , sodaß eine der Stufen unabhängig vom Austauschstromverhältnis verschwindet. Der Bedeckungsgrad für das Zwischenprodukt wäre kleiner als 10^{-3} .

In beiden Fällen wäre die Druckabhängigkeit des vermeintlichen Durchtrittswiderstands dieser Arbeit falsch interpretiert worden. Sie wäre eine spezielle Art von Mittelwert beider scheinbarer Aktivierungsvolumina, die aber solange nicht einzeln zu erhalten sind, wie das partielle Molvolumen des Zwischenprodukts unbekannt bleibt.

Für das Maximum des Durchtrittswiderstands in binären Lösungsmitteln könnte ein Minimum des Bedeckungsgrads an durchtrittsfähigem Zwischenprodukt verantwortlich sein. Zur endgültigen Klärung müßte das Zwischenprodukt direkt nachgewiesen werden.

7. Ausblick

Messungen des Volumenprofils von Elektrodenreaktionen erweisen sich als brauchbare Methode zur Untersuchung der Solvatationseigenschaften des Übergangszustands in binären Lösungsmitteln. Leider besteht gegenwärtig noch ein so großer Mangel an thermodynamischen und strukturellen Daten von Mischlösungen, daß die Interpretation auf rohe Modellannahmen verwiesen ist. Angesichts des zunehmenden Interesses an solchen Systemen sollten sich diese Voraussetzungen schnell verbessern. Eine andere Schwierigkeit besteht darin, daß thermodynamische Eigenschaften von geladenen Teilchen benötigt werden. Die kinetischen Verfahren zu ihrer Bestimmung sind noch nicht sehr entwickelt und verbreitet.

Anwendungsorientierte Forschungszweige sollten Volumenprofile im Zusammenhang mit Problemen der Optimierung der Reaktionsrate nutzen können. Die wieder steigende Bedeutung elektroorganischer Synthesen eröffnet dazu ein weites Feld.

8. Zusammenfassung

Mittels einer Impedanzspektrenmethode wurden für die Zinkamalgamelektrode in Wasser, Aceton und Ethanol sowie in binären Mischungen dieser Lösungsmittel die kinetischen Parameter bei Drucken bis 3 kbar, in Wasser/Aceton zusätzlich für 1 atm Druck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C untersucht. In allen Fällen ist das dynamische Verhalten durch die Kombination eines Durchtrittswiderstands, einer Diffusionsimpedanz, einer Doppelschichtkapazität und eines Elektrolytwiderstands vollständig zu beschreiben. Es existieren also keine Hinweise darauf, daß der Durchtritt in zwei oder mehr Stufen erfolgt.

Die aus dem Lösungswiderstand berechnete spezifische Leitfähigkeit, die im wesentlichen Eigenschaften des Leitsalzes widerspiegelt, nimmt in den wasserhaltigen Mischungen bei Erhöhung des Gehalts an organischer Komponente stark ab, verursacht durch die Ausbildung von Ionenassoziaten. Im Gemisch Aceton/Ethanol ändert sie sich nahezu linear entsprechend dem Viskositätsverlauf. Dagegen durchläuft sie in derselben Mischung ein Maximum, wenn nur Zinkchlorat(VII) anwesend ist. Offenbar bewirkt hier heteroselektive Solvation eine Abnahme des Assoziationsgrads.

Die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit dem Druck ist in rein wäßrigem Medium kleiner als der Meßfehler. In allen anderen Fällen nimmt die spezifische Leitfähigkeit bei einer Druckerhöhung um 1000 bar um ca. 20 bis 30 % ab. Temperaturerhöhung führt stets zu einer Leitfähigkeitszunahme.

Die Doppelschichtkapazitäten sind in organischen Systemen mit $7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ wesentlich kleiner als im wäßrigen ($16 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). In wasserhaltigen Gemischen liegen sie schon bei kleinen Gehalten an organischer Komponente nahe den für rein organische Systeme geltenden Werten, da Aceton und Ethanol selektiv adsorbiert werden. Von Druck und Temperatur hängen die Doppelschichtkapazitäten kaum ab.

Die Diffusionsimpedanz ändert sich mit dem Lösungsmittel, dem Druck und der Temperatur nicht signifikant. Lediglich in Ethanol steigt sie mit dem Druck pro 1000 bar um ca. 20 % an.

Die Austauschstromdichten, die in den reinen Lösungsmitteln etwa von der gleichen Größenordnung sind, durchlaufen in den wasserhaltigen Mischungen mit Aceton ein Minimum von 2,5 Zehnerpotenzen und mit Ethanol von einer Zehnerpotenz, das sich bei Druckerhöhung jeweils in Bereiche kleineren Wassergehalts verschiebt. Dagegen ändert sich in Gemischen aus Aceton und Ethanol die Austauschstromdichte monoton: Bei Zusatz von Ethanol zur acetonischen Lösung bleibt sie zunächst konstant und steigt erst bei hohen Ethanolgehalten bis auf das fünffache an. Daher scheint die Reaktion in Grund- und Übergangszustand durch selektiv solvatisiertes Aceton bestimmt zu sein.

Die aus der Druckabhängigkeit der Austauschstromdichten berechneten scheinbaren Aktivierungsvolumina und das partielle Molvolumen des Zinks im Amalgam werden zum Volumenprofil der Durchtrittsreaktion vervollständigt, indem die partiellen Molvolumina der Zinkionen in den einzelnen Lösungen aus den durch Dichtemessungen erhaltenen partiellen Molvolumina von NaClO_4 und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ mit Hilfe von nicht-thermodynamisch gewonnenen Erkenntnissen abgeschätzt werden.

Die partiellen Molvolumina der Zinkionen bleiben in den wasserhaltigen Lösungen bei kleinen Gehalten an organischer Komponente konstant bei $-34 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und fallen erst bei hohen Gehalten bis auf ca. $-60 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ab. Dagegen durchlaufen sie in Mischungen aus beiden organischen Lösungsmitteln ein tiefes Minimum. Dies wird dadurch gedeutet, daß die heteroselektive Solvation von Kation und Anion eine Assoziation verhindert.

Die Übergangsvolumina sprechen in allen untersuchten Fällen für einen doppelt geladenen Übergangszustand. Umsolvatation findet an der Phasengrenze nicht statt.

In wasserhaltigen Mischungen dringt das hydratisierte Zinkion zumindest mit seiner innersten Solvathülle in die vorwiegend aus Aceton bzw. Ethanol bestehende Doppelschicht ein. Die einzige Ausnahme hiervon liegt bei Elektroden in Mischungen aus Wasser und wenig Aceton vor. Offenbar ist hier der Übergangszustand wenigstens zum Teil acetonsolvatisiert, obwohl die Zinkionen im Lösungsinnern praktisch nur von Wasser umgeben sind. Möglicherweise zeichnet dafür eine besondere Orientierung der adsorbierten Acetonmoleküle verantwortlich: Sie könnten bei kleinen Bedeckungsgraden mit ihrer C-C-C-Ebene parallel auf der Grenzfläche liegen, im Gegensatz zu höheren Bedeckungsgraden, wo die Carbonylgruppe ins Lösungsinnere gerichtet sein sollte.

Die Assoziate, wie sie in fast wasserfreien acetonischen und ethanolischen Lösungen vorliegen, bleiben auch im Übergangszustand erhalten. Ebenso verändern die entassoziierten Zinkionen, die vermutlich im Gemisch beider organischer Komponenten vorhanden sind, im Übergangszustand ihre Koordinationshülle nicht.

Die im System Wasser/Aceton zusätzlich untersuchten Enthalpieprofile stehen mit der aus den Volumenprofilen geschlossenen Durchtrittsreaktion ohne Umsolvatation in Einklang.

9. Literaturverzeichnis

- /1/ a) J.H. Sluyters, Rec. 79 (1960) 1092
- b) J.H. Sluyters, J.J.C. Oomen, Rec. 79 (1960) 1101
- c) M. Rehbach, J.H. Sluyters, Rec. 80 (1961) 469
- d) M. Rehbach, J.H. Sluyters, Rec. 81 (1962) 301
- e) M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Rec. 82 (1963) 525
- f) M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Rec. 82 (1963) 535
- g) M. Sluyters-Rehbach, B. Timmer, J.H. Sluyters, Rec. 82 (1963) 563
- h) A.B. Ijzermans, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Rec. 84 (1965) 729
- i) A.B. Ijzermans, J.H. Sluyters, Rec. 84 (1965) 740
- k) A.B. Ijzermans, J.H. Sluyters, Rec. 84 (1965) 751
- l) A.B. Ijzermans, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Rec. 84 (1965) 764
- m) M. Sluyters-Rehbach, B. Timmer, J.B. Griffioen, J.H. Sluyters, Electrochim. Acta 11 (1966) 483
- n) B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 14 (1967) 169
- o) B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 14 (1967) 181
- p) P. Teppema, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 16 (1968) 165
- q) M. Sluyters-Rehbach, J.S.M.C. Breukel, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 19 (1968) 85
- r) J.H. Sluyters, M. Sluyters-Rehbach, J. Electroanal. Chem. 58 (1975) 177
- /2/ N.S. Hush, J. Blackledge, J. Electroanal. Chem. 5 (1963) 420
- /3/ N.S. Hush, J. Blackledge, J. Electroanal. Chem. 5 (1963) 435
- /4/ T. Hurlen, E. Eriksrud, J. Electroanal. Chem. 45 (1973) 405
- /5/ G. Salié, Z. Phys. Chem. 244 (1970) 1
- /6/ M. Collier, J. Chim. Phys., Phys.-Chim. Biol. 72 (1975) 841
- /7/ W. Jaenicke, P. Schweitzer, Z. Phys. Chem. N.F. 52 (1967) 104
- /8/ P. Schweitzer, Dissertation, Karlsruhe (1965)

- /9/ M.H. Miles, H. Gerischer, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 837
- /10/ G.J. Hills, Elektrochemisches Symposium der GdCh, Jülich (1971)
- /11/ R. Junginger, Diplomarbeit, Erlangen (1973)
- /12/ H. Göhr, W. Meißner, Z. Phys. Chem. N.F. 93 (1974) 217
- /13/ W. Meißner, Dissertation, Erlangen (1974)
- /14/ C.-A. Schiller, Diplomarbeit, Erlangen (1974)
- /15/ R. Kaus, Diplomarbeit, Erlangen (1972)
- /16/ G. Heyde, Zulassungsarbeit, Erlangen (1972)
- /17/ W. Heinlein, Zulassungsarbeit, Erlangen (1972)
- /18/ H. Eyring, S. Glasstone, K.J. Laidler, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1035
- /19/ S. Barnatt, Electrochim. Acta 13 (1968) 901
- /20/ K.E. Heusler, L. Gaiser, Ber. Bunsen. 73 (1969) 1059
- /21/ L. Gaiser, Dissertation, Stuttgart (1970)
- /22/ D.O. Masson, Phil. Mag. 8 (1929) 218
- /23/ O. Redlich, P. Rosenfeld, Z. Elektrochem. 37 (1931) 705
- /24/ O. Redlich, P. Rosenfeld, Z. Phys. Chem. A155 (1931) 65
- /25/ O. Redlich, Naturwiss. 19 (1931) 251
- /26/ O. Redlich, D.M. Meyer, Chem. Rev. 64 (1964) 221
- /27/ O. Redlich, J. Phys. Chem. 67 (1963) 496
- /28/ B.E. Conway, R.E. Verrall, J.E. Desnoyers, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 2738
- /29/ F.J. Millero, W. Drost-Hansen, J. Phys. Chem. 72 (1968) 1758
- /30/ J.D. Bernal, R.H. Fowler, J.Chem. Phys. 1 (1933) 515
- /31/ E. Darmois, J. Phys. Radium 2 (1941) 2
- /32/ E-an Zen, Geochim. Cosmochim Acta, 12 (1957) 103
- /33/ Y. Kobayazi, J. Sci. Hiroshima Univ. A9 (1939) 241
- /34/ O. Rice, Electronic Structure and Chemical Binding, Mc Graw-Hill, New York (1940)
- /35/ A. Eucken, Z. Elektrochem. 51 (1948) 6
- /36/ H.E. Wirth, J. Marine Res. 3 (1940) 230
- /37/ F.J. Millero, J. Phys. Chem. 75 (1971) 280
- /38/ E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 914
- /39/ R.M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 971
- /40/ R. Zana, E. Yeager, J. Phys. Chem. 70 (1966) 954

- /41/ R. Zana, E. Yeager, J. Phys. Chem. 71 (1967) 521
- /42/ R. Zana, E. Yeager, J. Phys. Chem. 71 (1967) 4241
- /43/ R. Zana, F. Kawaizumi, J. Phys. Chem 78 (1974) 1099
- /44/ F.J. Millero, J. Phys. Chem. 73 (1969) 2417
- /45/ P. Drude, W. Nernst, Z. Phys. Chem. 15 (1894) 79
- /46/ A.D. Covington, A.K. Covington, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71 (1975) 831
- /47/ T. Shedlovsky, J. Phys. Chem. 71 (1967) 2165
- /48/ U. Isacson, G. Wikander, Acta Chem. Scand. 26 (1972) 1623
- /49/ A. D'Aprano, J. Phys. Chem. 76 (1972) 2920
- /50/ P. Beronius, G. Wikander, A. Nilsson, Z. Phys. Chem. 70 (1970) 52
- /51/ R.M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 2659
- /52/ A. D'Aprano, J. Phys. Chem. 75 (1971) 3290
- /53/ M. Eigen, K. Tamm, Z. Elektrochem. 66 (1962) 93
- /54/ W.A. Adams, K.J. Laidler, Can. J. Chem. 46 (1968) 1980
- /55/ Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., Bd. 34, Lieferg. 1 (1960) 292
- /56/ Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., Bd. 34, Lieferg. 2, Teil A (1962) 1067
- /57/ B.B. Damaskin, Adsorption organischer Verbindungen an Elektroden, Berlin (DDR) (1975) , S. 33 ff.
- /58/ E. Blomgren, J.O'M. Bockris, J. Phys. Chem. 63 (1959) 1475
- /59/ E. Blomgren, J.O'M. Bockris, C. Jesch, J. Phys. Chem. 65 (1961) 2000
- /60/ G.R. Hedwig, A.J. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 6589
- /61/ J. Padova, Ionic Solvation in Nonaqueous and Mixed Solvents, in "Modern Aspects of Electrochemistry" No. 7, London (1971)
- /62/ J. Padova, Nonaqueous Electrolyte Solutions, in "Water and Aqueous Solutions", New York, London, Sydney, Toronto (1971), S. 111 f.
- /63/ F.M. Sacks, R.M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 5172
- /64/ V. Gutmann, Coordination Chemistry in Nonaqueous Solutions, Wien, New York (1968), S22
- /65/ W. Parsons, Handbook of Electrochemical Constants, London (1959), S. 83
- /66/ H. Abraham, Faraday Trans. 1, 69 (1973) 1375

- /67/ N.A. Matwiyoff, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 91
- /68/ R.A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem. 15 (1964) 155
- /69/ J. Heyrovsky, Disc. Faraday Soc. 1 (1947) 212
- /70/ M.A. Loshkarev, A.A. Krjukova, Zh. Fiz. Khim. 26 (1952) 731; 30 (1956) 2336
- /71/ H. Hellhammer, Zulassungsarbeit, Erlangen (1974)
- /72/ A. Guthseel, Zulassungsarbeit, Erlangen (1976)
- /73/ F.J. Millero, The Partial Molal Volumes of Electrolytes in Aqueous Solutions, in "Water and Aqueous Solutions", New York, London, Sydney, Toronto (1971) S. 519 ff.

10. Liste der verwendeten Symbole

A	Warburgparameter: $W = (A/\sqrt{\omega})(1-i)$; $i^2 = -1$
C_D	Doppelschichtkapazität
C_2	Adsorptionskapazität bei Konsektivdurchtritt
F	Faradaykonstante
$\Delta G_{a,r}$	reversible anodische freie Reaktionsenthalpie
$\Delta G_{c,r}$	reversible kathodische freie Reaktionsenthalpie
$\Delta G_{a,k}^o$	konventionelle anodische freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta G_{a,w}^o$	wahre anodische freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta G_{c,k}^o$	konventionelle kathodische freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta G_{c,w}^o$	wahre kathodische freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta G_{a,k}^{\ddagger o}$	konventionelle anodische freie Standardaktivierungsenthalpie
$\Delta G_{a,w}^{\ddagger o}$	wahre anodische freie Standardaktivierungsenthalpie
$\Delta G_{c,k}^{\ddagger o}$	konventionelle kathodische freie standardaktivierungsenthalpie
$\Delta G_{c,w}^{\ddagger o}$	wahre kathodische freie Standardaktivierungsenthalpie
$\Delta G_{a,r}^{\ddagger}$	reversible anodische freie Aktivierungsenthalpie
$\Delta G_{a,s}^{\ddagger}$	reversible anodische freie Aktivierungsenthalpie im Standardzustand der Reaktanden
$\Delta G_{c,r}^{\ddagger}$	reversible kathodische freie Aktivierungsenthalpie
$\Delta G_{c,s}^{\ddagger}$	reversible kathodische freie Aktivierungsenthalpie im Standardzustand der Reaktanden
ΔG_z	Differenz zwischen konventioneller und wahrer freier Standardreaktionsenthalpie
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$	scheinbare freie Standardaktivierungsenthalpie bei der Überspannung $\eta = 0$
ΔH_a^o	anodische Standardreaktionsenthalpie
ΔH_c^o	kathodische Standardreaktionsenthalpie
$\Delta H_a^{\ddagger o}$	anodische Standardaktivierungsenthalpie
$\Delta H_c^{\ddagger o}$	kathodische Standardaktivierungsenthalpie

$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$	scheinbare Standardaktivierungsenthalpie bei $\eta = 0$
K	Kompressibilität
L	Durchtrittsadmittanz
N	Anzahl der freien Elektronen in einem Mol eines Metalls
N_L	Loschmidtsche Zahl
P	Druck
Q	Elektrodenrenzfläche
R	Gaskonstante
R_D	Durchtrittswiderstand
R_D^o	Durchtrittswiderstand im Gleichgewichtspotential
$R_D^{\max}$	maximaler Durchtrittswiderstand
R_L	Lösungswiderstand
R_2	Adsorptionswiderstand bei Konsekutivdurchtritt
S	Masson-Konstante
T	absolute Temperatur
V	Molvolumen des Metalls
V_{Ox}	partiell Molvolumen der oxidierten Species
V_{Red}	partiell Molvolumen der reduzierten Species
V_2	partiell Molvolumen eines gelösten Stoffes 2
ΔV_a^o	anodisches Standardreaktionsvolumen
ΔV_c^o	kathodisches Standardreaktionsvolumen
$\Delta V_a^{\ddagger o}$	anodisches Standardaktivierungsvolumen
$\Delta V_c^{\ddagger o}$	kathodisches Standardaktivierungsvolumen
$\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$	scheinbares Standardaktivierungsvolumen bei $\eta = 0$
W	Warburgimpedanz
Z	Impedanz
$a_{Zn(Hg)}$	Aktivität des elementaren Zinks im Amalgam
$a_{Zn^{2+}}$	Aktivität der Zinkionen in der Lösung
$a_r^{\ddagger}$	Gleichgewichtsaktivität des Übergangszustands
$a_s^{\ddagger}$	Aktivität des Übergangszustands im Standardzustand der Reaktanden
c	Konzentration des gelösten Stoffs
f	Wechselspannungsfrequenz
h	Plancksches Wirkungsquantum

i	Durchtrittsströmdichte
i_1, i_2	Durchtrittsströmdichte der Reaktion 1 bzw. 2
$i_{\max}$	Durchtrittsströmdichte beim Potential des maximalen Widerstands
i_o	Austauschströmdichte
i_1^o, i_2^o	Austauschströmdichte der Reaktion 1 bzw. 2
$i_{o,s}$	Standardaustauschströmdichte
k_1, k_{-1}	Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte bei
k_2, k_{-2}	einem Konsekutivdurchtritt
m	Oberflächenkonzentration des Zwischenprodukts; Masse der freien Elektronen
$m_{=}$	m im Gleichgewicht
$\hat{m}$	Amplitude der Konzentrationsmodulation des Zwischenprodukts
n	Molzahl der freien Elektronen
n_1	Molzahl des Lösungsmittels
n_2	Molzahl des gelösten Stoffs
t	Zeit
u	Wechselspannungsamplitude
v	Translationsgeschwindigkeit des Übergangszustands über den Energiesattel
v_s	v im Standardzustand der Reaktanden
x_A	Molenbruch des Aceton im Lösungsmittel
x_W	Molenbruch des Wassers im Lösungsmittel
z	Durchtrittswertigkeit
z_1, z_2	z der Reaktion 1 bzw. 2
α	anodischer Durchtrittsfaktor
α_1, α_2	α der Reaktion 1 bzw. 2
β	kathodischer Durchtrittsfaktor
ξ_r	reversibles Potential des Metalls gegen die Lösung
ξ^o	ξ_r im Standardzustand
ξ_z	Differenz zwischen konventionellem und wahren Einzelpotential
η	Durchtrittsüberspannung
$\eta_{\max}$	Durchtrittsüberspannung maximaler Impedanz
κ	spezifische Leitfähigkeit

μ	Phasenverschiebung der modulierten Zwischenprodukt- konzentration gegen die Überspannung; Fermienergie
ϕ	Phasenwinkel zwischen Strom und S annung
φ_2	scheinbares Molvolumen eines gelösten Stoffes 2
ω	Wechselspannungskreisfrequenz

Lebenslauf

Robert Junginger

1948	am 1. März in Heidenheim-Schnaitheim als Sohn des Techn. Kalkulators Robert Junginger und seiner Ehefrau Anna, geb. Koch, geboren
1954 - 1958	Volksschule in Heidenheim-Schnaitheim
1958 - 1966	Hellensteingymnasium in Heidenheim (math.-naturwissenschaftlicher Zug)
1966	am 5. Oktober Reifeprüfung
1966 - 1973	Chemiestudium an der Universität Erlangen-Nürnberg
1969	im Mai Diplom-Vorprüfung
1973	im April Abschluß der Diplomprüfung mit Fertigstellung der Diplomarbeit "Kinetische Untersuchungen an der Zink- amalgamelektrode im Lösungsmittelsystem Wasser/Aceton bei Drucken bis 3 kbar" ausgeführt am Institut für Physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Göhr
seit April 1973	Anfertigung der vorliegenden Arbeit

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990